

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年10月11日 (11.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/74916 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 20/22, [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).  
16/24, 14/18, 30/08, 32/00, G03F 7/039
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02897 (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2001年4月3日 (03.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:  
特願2000-102799 2000年4月4日 (04.04.2000) JP  
特願2000-177494 2000年6月13日 (13.06.2000) JP  
特願2001-61896 2001年3月6日 (06.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒木孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP]. 高 明天 (KOH, Meiten) [JP/KR]. 田中義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]. 石川卓司 (ISHIKAWA, Takuji) [JP/JP]. 青山博一 (AOYAMA, Hirokazu) [JP/JP]. 清水哲男 (SHIMIZU, Tetsuo)
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL FLUOROPOLYMER HAVING ACID-REACTIVE GROUP AND CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 酸反応性基を有する新規なフッ素ポリマーおよびそれを用いた化学増幅型フォトレジスト組成物

(57) Abstract: A novel fluoropolymer having acid-reactive groups which highly transmits energy rays (radiation) in the vacuum ultraviolet region (157 nm); and a fluoropolymer base material which contains the fluoropolymer and is suitable for use in a photoresist. The fluoropolymer has a segment represented by the formula -(M1)-(M2)-(A)- (wherein M1 is a structural unit having a functional group which is eliminated or decomposed with an acid; M2 is a structural unit derived from a fluoroacrylate; and A is a structural unit derived from other copolymerizable monomer), comprises 1 to 99 mol% the structural unit (M1), 1 to 99 mol% the structural unit (M2), and 0 to 98 mol% the structural unit (A), provided that (M1)/(M2) is from 1/99 to 99/1 by mole, and has a number-average molecular weight of 1,000 to 1,000,000. The fluoropolymer base material contains a fluoropolymer having acid-reactive groups, such as the fluoropolymer described above, and is suitable for use in a photoresist.

[続葉有]

WO 01/74916 A1



---

(57) 要約:

真空紫外領域（157nm）のエネルギー線（放射線）に対して透明性の高い新規な酸反応性基を有する含フッ素重合体、さらに、これを使用してフォトレジストに適した含フッ素ベースポリマー用材料、それらを用いた化学増幅型レジスト組成物を提供する。

式： $-(M1)-(M2)-(A)-$ （式中、M1は酸解離性または酸分解性の官能基を有する構造単位、M2は含フッ素アクリルエステル構造単位、Aは他の共重合可能な単量体由来する構造単位であり、M1/M2が1～99/99～1モル%であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%および構造単位A1を0～98モル%含む数平均分子量が1000～1000000の含フッ素重合体、または該重合体などの酸反応性基含有含フッ素重合体を含むフォトレジストに適した含フッ素ベースポリマー用材料、それらを用いた化学増幅型レジスト組成物。

## 明 細 書

### 酸反応性基を有する新規なフッ素ポリマーおよび それを用いた化学増幅型フォトレジスト組成物

#### 技術分野

本発明は酸反応性基を含有した新規な含フッ素ポリマーに関し、さらに真空紫外領域のエネルギー線（放射線）に対し、透明性高く、フォトレジストでの使用に適した含フッ素ベースポリマー用材料、それらを用いた化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

#### 背景技術

大規模集積回路（LSI）の高集積化の必要性が高まるにつれて、フォトリソグラフィ技術について、微細加工技術が求められている。この要求に対して、従来のg線（波長436nm）やi線（波長365nm）よりも短波長である遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）を露光光源として利用することが試みられており、実用化されつつある。

最近、さらなる超微細加工技術として真空紫外領域のF<sub>2</sub>レーザー光（波長157nm）を利用したプロセスが検討されつつあり、今後のテクノロジーノード0.1 $\mu$ mを目指した露光技術として有望視されている。

一方、パターン形成においては、各波長のエネルギー線での透明性、解像度、感度、ドライエッチング耐性などの点で有利となる化学増幅型レジストが検討されている。化学増幅型レジストとは、たとえばポジ型の場合、

アルカリ現像液に可溶な樹脂に酸の作用により脱保護するような置換基を導入して溶解抑制効果をもたせた樹脂と光、電子線などのエネルギー線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と称する）を含有する感光エネルギー線組成物である。この組成物に光や電子線を照射すると、光酸発生剤から酸が生じ、露光後の加熱（postexposure bake、以下、「PEB」ということもある）により、溶解抑制効果を与えていた置換基を酸が脱保護する。その結果、露光部分がアルカリ可溶性となり、アルカリ現像液で処理することにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。このとき、酸は触媒として作用し、微量で効果を発揮する。またPEBにより酸の働きが活発になり、連鎖反応的に化学反応が促進され、感度が向上する。

このような化学増幅型レジストに用いられる従来の樹脂の例としては、フェノール性樹脂の水酸基の一部または全部をアセタールやケタールなどの保護基で保護したもの（KrFレジスト）、メタクリル酸系樹脂のカルボキシル基に酸解離性のエステル基を導入したもの（ArFレジスト）などがあげられる。

しかしながら、これら従来のレジスト用ポリマーは、真空紫外の波長領域では強い吸収をもち、より超微細パターン化プロセスとして利用が検討されている波長157 nmのF<sub>2</sub>レーザー光において透明性が低い（分子吸光度係数が大きい）という根本的な問題がある。したがって、F<sub>2</sub>レーザーで露光するためにはレジストの膜厚を極端に薄くする必要がある、実質上、単層のF<sub>2</sub>レジストとしての使用は困難である。



ところで、R.R.Kunz, T.M.Bloomstein らは Journal of Photopolymer Science and Technology ( Vol.12 , No.4(1999)561-569)において157nmでの各種材料の透明性を比較し、フルオロカーボン類が、透明性が良好であることが記載されており、F<sub>2</sub>レジストとしての可能性を示唆している。

しかしながら、この報文には、既存のフルオロカーボン系ポリマーについて157nmでの透明性が高いことが記載されているのみで、フッ素ポリマーの好ましい具体的な構造は記載されていない。また、たとえばポジ型やネガ型の化学増幅型レジストに必要な官能基を導入した含フッ素ポリマーについては透明性評価どころか合成すらなされていない。まして、化学増幅型レジストとして好ましい含フッ素ベースポリマー材料やそれを用いた好ましいレジスト組成物については全く示唆されておらず、フッ素ポリマーを用いてのF<sub>2</sub>レジストパターン形成の可能性については見出していない。

その後、E.I. du Pont de Nemours and Company の A.E. Feiring らは、特定のフッ素ポリマーがF<sub>2</sub>レジスト用途として有用であることを PCT 特許公開公報 WO00/17712(2000年3月30日公開)で示した。

この公開特許においては、フルオロオレフィンの構造単位と複環構造を有する構造単位を有するフッ素ポリマーを用いることが記載されているが、複環構造を持たないフッ素ポリマー、例えば鎖状の含フッ素エチレン性重合体については記載されていない。

また、ポジ型レジストに必要な酸解離性（または酸分解性）の官能基のフッ素ポリマーへの導入は従来のアク

リル系、メタクリル系、ノルボルネン系、ビニルエステル系のモノマーに酸解離性（または酸分解性）の官能基を導入した単量体を共重合することによって実施しているが、フッ素原子やフルオロアルキル基を酸解離性（または酸分解性）の官能基と同時に含む単量体を用いた例示はない。

また、レジストに用いるフッ素ポリマーを構成する複環構造の例示の一つとしてノルボルネン誘導体が記載されハロゲン置換ノルボルネンの記載はあるが、具体的にフッ素置換されたもの、一つの分子にフッ素原子と酸反応性基が同時に置換されたもの、更に特定の位置に置換されたもの、等の例示、具体例の記載はない。

更にその後、E.I. du Pont de Nemours and Company の A.E. Feiring らは、 $-C(Rf)(Rf')OH$  または  $-C(Rf)(Rf')O-Rb$  含有のフッ素ポリマーが  $F_2$  レジスト用途として有用であることを PCT 特許公開公報 WO00/67072 (2000 年 11 月 9 日公開) で示した。

本公開特許において  $-C(Rf)(Rf')OH$  または  $-C(Rf)(Rf')O-Rb$  のフッ素ポリマーへの導入は  $-C(Rf)(Rf')OH$  または  $-C(Rf)(Rf')O-Rb$  を有するエチレン性単量体やノルボルネン誘導体の共重合によるものが記載されており、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素単量体の構造単位を含むものは例示されていない。

また、レジストに用いるフッ素ポリマーの例示の一つとして  $-C(Rf)(Rf')OH$  または  $-C(Rf)(Rf')O-Rb$  を含むノルボルネン誘導体が記載されており、その中に、ハロゲン置換ノルボルネンの記載もあるが、具体的にフッ素置換

されたもの、一つの分子にフッ素原子と酸反応性基（特に酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基）が同時に置換されたもの、更に特定の位置に置換されたもの、等の例示、具体例の記載はない。

本発明の第一の目的は、酸反応性基を有し、レジスト用ポリマーとしても利用可能な新規な含フッ素ポリマーおよびその被膜を提供することにある。

第二の目的は、真空紫外領域の波長（たとえば157nm）に対して透明性が高く、化学増幅型フォトレジストのベースポリマーとして利用可能な酸反応性基を導入した含フッ素ベースポリマー用材料を提供することにある。

さらに、第三の目的は、酸反応性基を有する含フッ素ポリマーと光酸発生剤を含み、F<sub>2</sub>レーザーを光源としたパターン化プロセス化に利用可能な化学増幅型のフォトレジスト組成物、およびそれを被覆して得られる被膜を提供することにある。

さらに松下電器産業(株)の勝山らは、ハロゲン原子などを含むレジスト材料を用いて、1nm～180nm帯の波長の露光光でのパターン形成方法を提案している（特開2000-321774公報、2000年11月24日公開）。しかし、ハロゲン原子を含むレジスト用ベース樹脂として、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 基、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 基を側鎖に有するメタクリル酸エステルの構造単位を有するメタクリル樹脂が記載されているのみであり、主鎖にフッ素原子を有するものは記載されていないし、化学増幅型レジスト（ポジまたはネガ）として動作しうる官能基とフッ素原子を同時に含む含フッ素単量体の構造単位を有するポリマーについては具体的に記載されていない。さらには、主鎖に環構造を有す

るポリマーについての記載もない。

### 発明の開示

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、酸反応性基を有する新規な含フッ素ポリマーを見出しレジスト用ポリマーとしても有用であることを見出した。

また、レジスト用ベースポリマー材料として、特定の酸反応性基を有する含フッ素ポリマーが有効であり、さらに真空紫外領域での透明性が高いことを見出した。

またさらに、これらレジスト用ベースポリマー材料と光酸発生剤を含む組成物がレジスト組成物として有用で、コーティングにより真空紫外領域での透明性の高い被膜が得られ、ポジ型やネガ型の化学増幅型レジストとして動作可能であることを見出した。

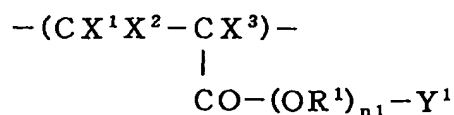
本発明の第 I（以下、発明 I ということもある）は、酸反応性基として酸解離性または酸分解性の官能基を有する新規な含フッ素ポリマーに関する。

本発明の第 I の新規な含フッ素ポリマーの 1 つは、式 I-(1) で示される含フッ素アクリル系重合体の第 1 である。

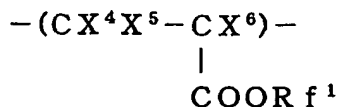
式 I-(1)：



（式中、M1は



M2は



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^3$ 、 $X^6$ は同じかまたは異なりH、Cl、 $\text{CH}_3$ 、Fまたは $\text{CF}_3$ ； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基； $R^1$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $\text{Rf}^1$ は炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ素アリアル基； $n_1$ は0または1)、 $A_1$ は構造単位M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、

$M_1 + M_2 = 100$ モル%としたとき $M_1/M_2$ は1～99/1～99モル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%および構造単位 $A_1$ を0～98モル%含む数平均分子量が1000～1000000の含フッ素重合体。

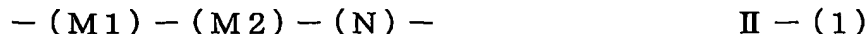
その他、後述する式I-(2)、式I-(3)で示される第2および第3の含フッ素重合体にも関する。

さらに、これらの含フッ素重合体からなるベースポリマー用材料、さらには酸反応性基含有含フッ素重合体と光酸発生剤と溶剤とからなる化学増幅型フォトレジスト組成物にも関する。

本発明の第II(以下、発明IIということもある)は、(A)酸反応性基を有する含フッ素ポリマー、  
(B)光酸発生剤、および  
(C)溶剤からなる組成物であって、

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式II-(1):



- ① 構造単位M1が酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位、
- ② 構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、
- ③ 構造単位NがM1、M2と共重合可能なエチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2=100$ モル%としたとき  $M1/M2$  は  $1\sim 99/1\sim 99$ モル%比であり、構造単位M1を  $1\sim 99$ モル%、構造単位M2を  $1\sim 99$ モル%および構造単位Nを  $0\sim 98$ モル%含んでなり、側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

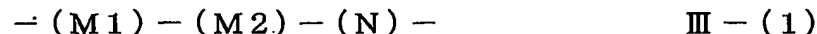
本発明の第III(以下、発明IIIということもある)は、(A)酸反応性基を有する含フッ素ポリマー、

(B)光酸発生剤、および

(C)溶剤からなる組成物であって、

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式III-(1):



- ① 構造単位M1が酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位
- ② 構造単位M2がポリマー主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する構造単位
- ③ 構造単位NがM1、M2と共重合可能な含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2=100$ モル%としたとき  $M1/M2$  は  $1\sim 99/1\sim 99$ モル%比であり、構造単位  $M1$  を  $1\sim 99$ モル%、構造単位  $M2$  を  $1\sim 99$ モル%および構造単位  $N$  を  $0\sim 98$ モル%含んでなり、主鎖及び側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

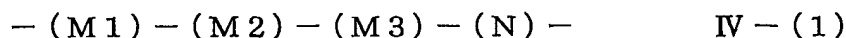
本発明の第IV(以下、発明IVということもある)は、(A)酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー、

(B)光酸発生剤、および

(C)溶剤からなる組成物であって、

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

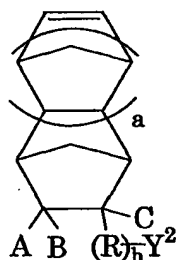
式IV-(1)：



- ① 構造単位  $M1$  が酸解離性または酸分解性の官能基であって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、
- ② 構造単位  $M2$  が脂環式単量体に由来する構造単位、
- ③ 構造単位  $M3$  は含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位
- ④ 構造単位  $N$  は  $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$  と共重合可能なエチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2+M3=100$ モル%としたとき  $M1/M2/M3$  は  $1\sim 98/1\sim 98/1\sim 98$ モル%比であり、構造単位  $M1$  を  $1\sim 98$ モル%、構造単位  $M2$  を  $1\sim 98$ モル%、構造単位  $M3$  を  $1\sim 98$ モル%および構造単位  $N$  を  $0\sim 97$ モル%含んでなる化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

本発明の第 V (以下、発明 V ということもある) は、(A) 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー、  
 (B) 光酸発生剤、および  
 (C) 溶剤からなる組成物であって、  
 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) が、  
 式 V-1(1) :



V - (1)

(式中、A、BおよびCは、H、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、Y<sup>2</sup>は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)  
 に示される酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位M1を含む含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

発明の第 I の開示 (発明 I) は、酸反応性基として酸解離性または酸分解性の官能基を有する新規な含フッ素ポリマーに関する。

まず式 I-(1) で示される新規な含フッ素アクリル系重



合体の第1について説明する。

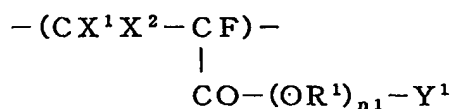
式I-(1)の含フッ素重合体において $Y^1$ を有する構造単位M1が必須成分として $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ がともにフッ素原子以外であり、かつ $n_1=0$ または $R^1$ にフッ素原子を含まない場合、含フッ素アクリルの構造単位M2を必須成分として含有し、 $M1+M2=100$ モル%としたとき $M1/M2=1\sim 99/1\sim 99$ モル%比の共重合体である。

ただし、M1中にフッ素原子を含む場合は、M1の構造体から選ばれる1種以上の重合体であってよい( $M1+M2=100$ モル%としたとき $M1/M2=1\sim 100/0\sim 99$ モル%比)。

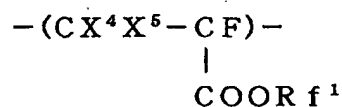
式I-(1)で示される含フッ素重合体は、好ましくは式I-(1)-1:



(式中、M1aは



M2aは



(式中、 $Y^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ 、 $R^1$ 、 $R^{f^1}$ 、 $n_1$ は式I-(1)と同じ)、

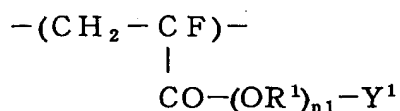
A1は構造単位M1a、M2aと共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、 $M1a+M2a=100$ モル%としたとき $M1a/M2a$ は $1\sim 100/0\sim 99$ モル%比であり、構造単位M1aを $1\sim 100$ モル%、構造単位M2aを $0\sim 99$ モル%および構造単位A1を $0\sim 99$ モル%含む数平均分子量が $1000\sim 1000$

000の含フッ素重合体である。

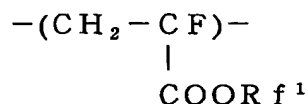
さらに好ましい具体例としては、式 I-(1)-2:



(式中、M1bは



M2bは



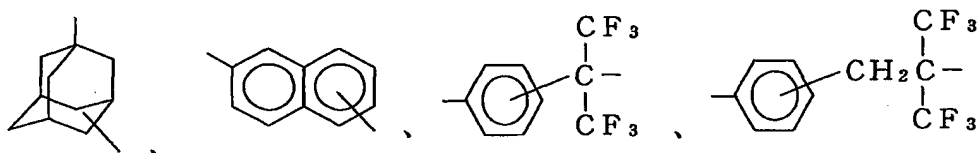
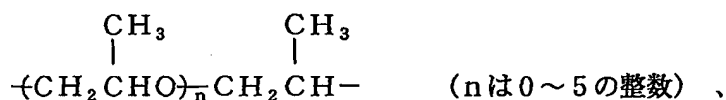
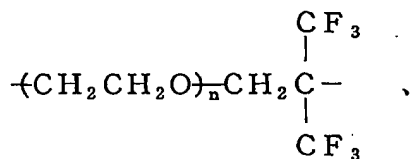
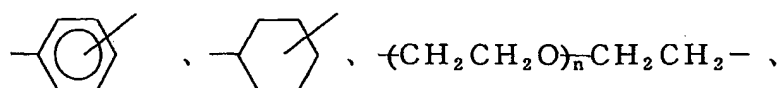
(式中、 $Y^1$ 、 $R^1$ 、 $Rf^1$ 、 $n1$ は式 I-(1)と同じ)、

A1は構造単位M1b、M2bと共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、 $M1b+M2b=100$ モル%としたとき  $M1b/M2b$ は1~100/0~99モル%比であり、構造単位M1bを1~100モル%、構造単位M2bを0~99モル%および構造単位A1を0~99モル%含む数平均分子量が1000~1000000の含フッ素重合体である。

式 I-(1)-1、式 I-(1)-2のように酸反応性の官能基を有し、 $\alpha$ 位にF原子を有する含フッ素アクリル系重合体は耐熱性、機械的特性に優れるだけでなく、屈折率が低いために光学特性に優れ、またさらに真空紫外領域まで透明性が高く、種々の光学用途、レジストなどの半導体用途に利用できる点で特に好ましい。

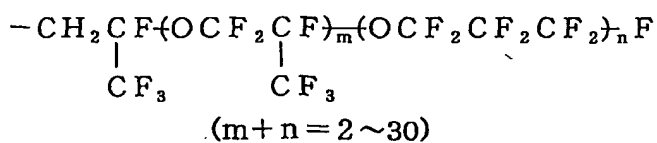
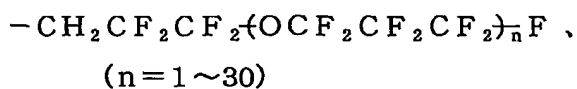
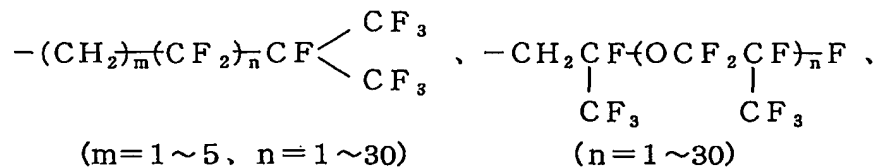
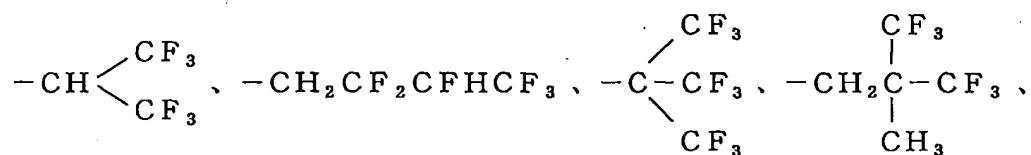
式 I-(1)、式 I-(1)-1、式 I-(1)-2において $-OR^1$ は有していてもなくてもよく、含む場合、 $R^1$ は前述の2価の炭化水素基や含フッ素アルキレン基から選ばれるものでよいが、好ましくは2価の炭化水素基、具体的には





などが好ましくあげられる。

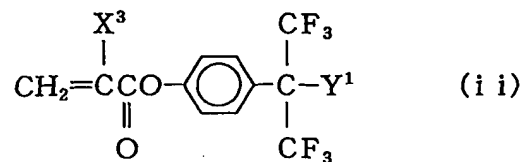
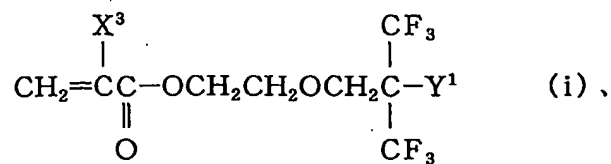
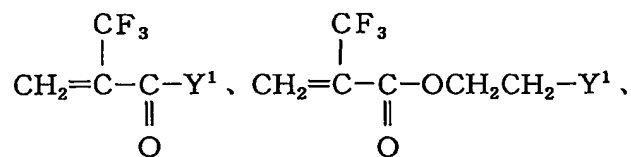
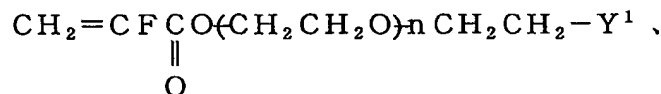
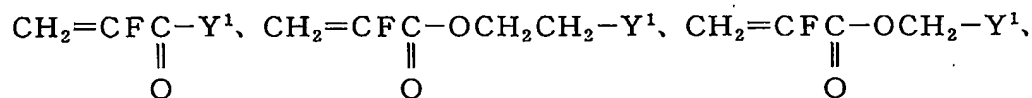
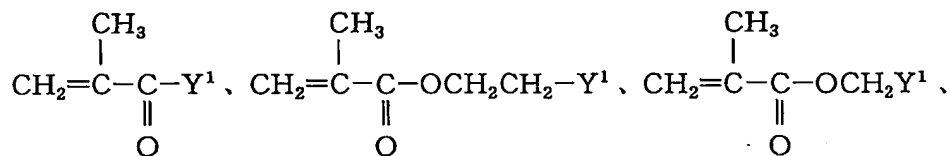
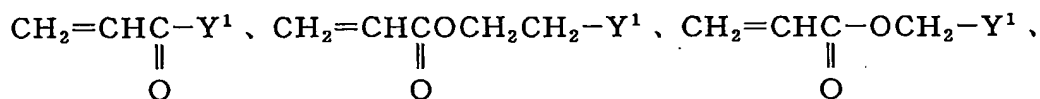
式 I-(1)、式 I-(1)-1、式 I-(1)-2において  $-Rf^1$  は上記の含フッ素アルキル基から選ばれ、具体的には、  
 $-(CH_2)_m(CF_2)_n-F$ 、 $-(CH_2)_m(CF_2)_n-H$ 、 $-(CH_2)_m(CF_2)_n-Cl$  (ただし  $m: 1 \sim 5$ 、 $n: 1 \sim 10$  の整数)、



などが好ましくあげられる。

本発明の式 I-(1)、式 I-(1)-1、式 I-(1)-2 の重合体はそれぞれの構造単位 M1 と M2 に相当するエチレン性不飽和単量体と、必要とすれば A1 に相当する単量体；M1 と M2 と A1；M1a と M2a と A1（いずれも相当する単量体）；M1b と M2b と A1（いずれも相当する単量体）を重合することによって得られる。

酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  を有する構造単位 M1～M1b（以下、特に断らない限り、M1 に代表させる）用の単量体の具体的としては、

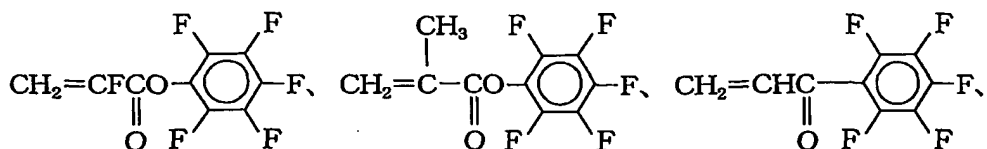
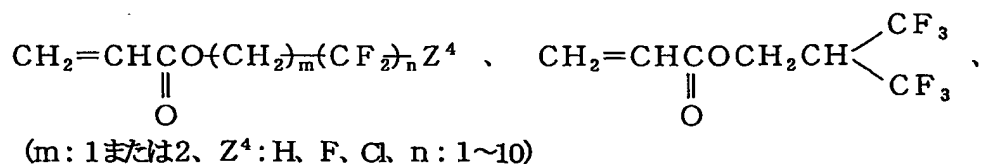
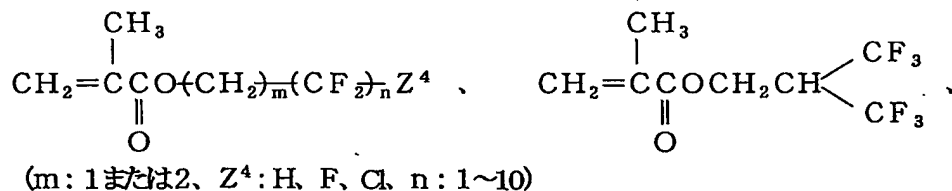
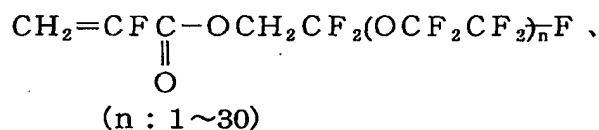
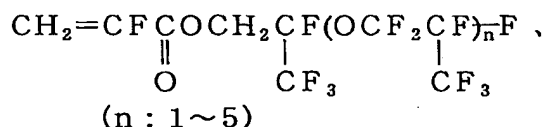
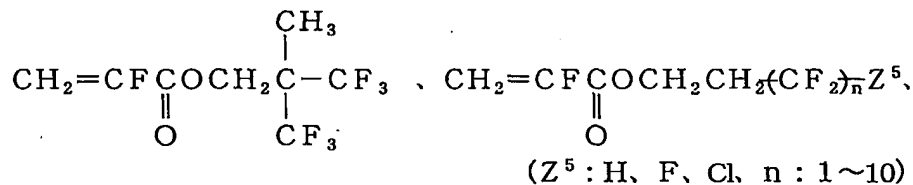
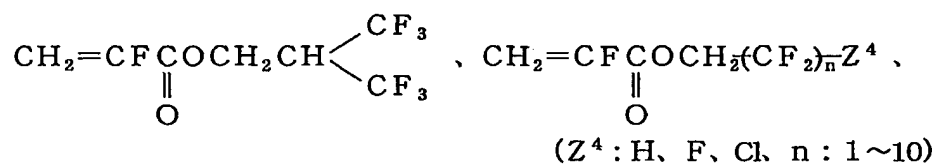


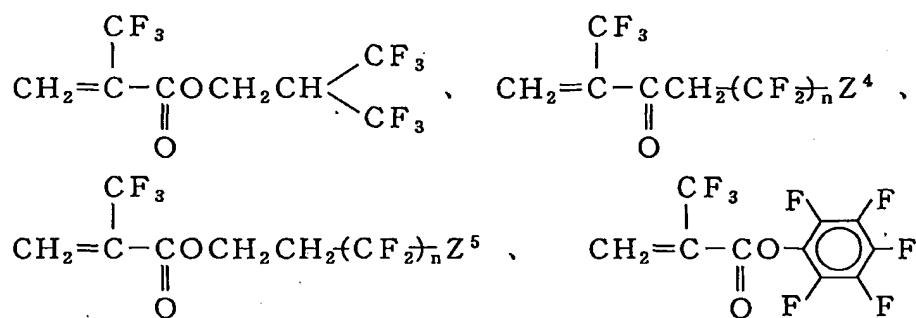
( $X^3$ : H, F,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ )

などがあげられる。

上記 M1 を構成する単量体の具体例のうち式 (i) および (ii) の化合物は文献、特許に未記載の化合物でありこれらを用いた重合体も同様に文献、特許未記載の化合物である。

重合体を構成するもう一方の構造単位 M2~M2b (以下、特に断らない限り、M2 に代表させる) 用の単量体の具体例としては、





( $\text{Z}^4, \text{Z}^5$ : H, F, Cl,  $n$ : 1~10)

などがあげられる。

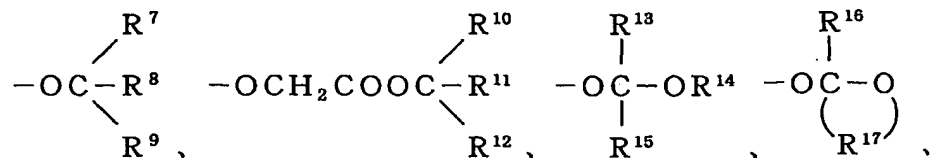
本発明における式 I-(1)、式 I-(1)-1、式 I-(1)-2 において、酸解離性または酸分解性の官能基  $\text{Y}^1$  は酸またはカチオンの作用によって解離反応または分解反応を起こす官能基を指す。

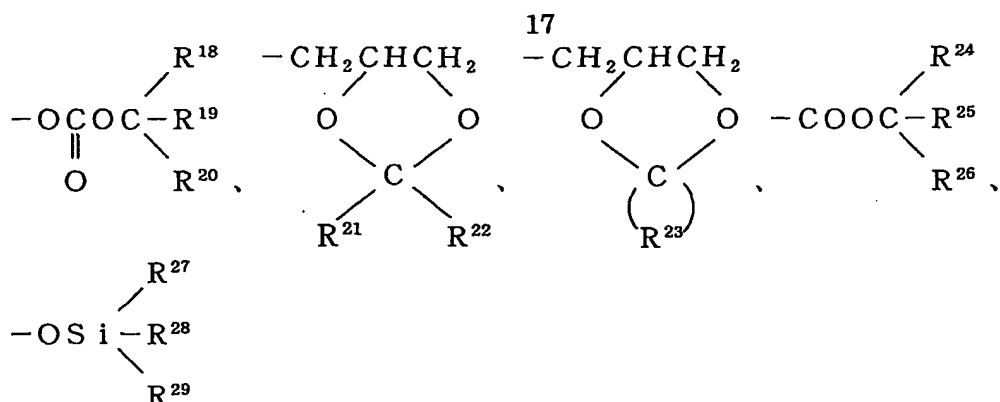
これらの反応は低温で開始するものであっても、高温に加熱することによって始めて開始するものであってもよい。

なかでも  $\text{Y}^1$  は酸の作用によって、親水性の基に変化することができる官能基であることが好ましい。さらには、含フッ素重合体をアルカリ水溶液に可溶化させる能力を有する基に変化することができる官能基であることが好ましい。

具体的には、酸の作用によって  $-\text{OH}$  基、 $-\text{COOH}$  基、 $-\text{SO}_3\text{H}$  基などへ変換可能な官能基が好ましい。

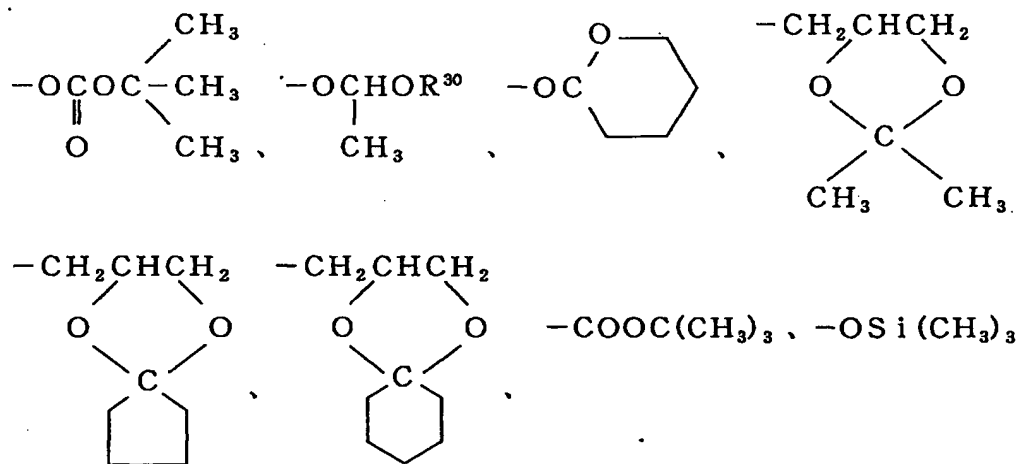
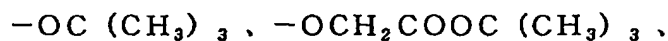
$\text{Y}^1$  の具体例としては、





(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$ はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$ は炭素数2~10の2価の炭化水素基)などがあげられる。

さらに、具体的には、



(R<sup>30</sup>は炭素数1~10のアルキル基)

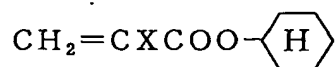
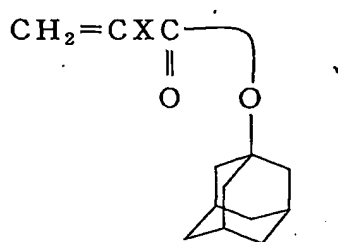
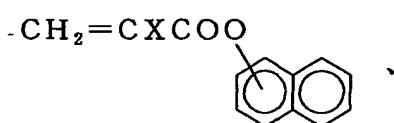
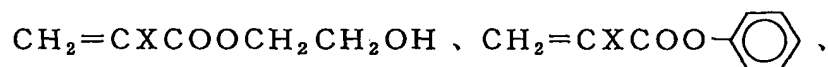
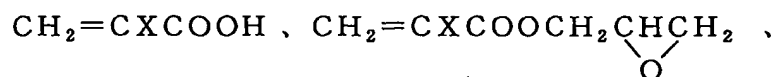
などが好ましく例示される。

これらの官能基の機能によって、種々の酸感応性材料、感光性材料、レジスト材料などへの利用が可能となる。

M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位A1は任意成分であり、特に限定されず、目的とする含フッ

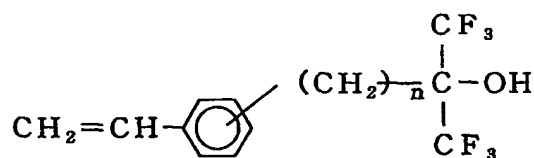
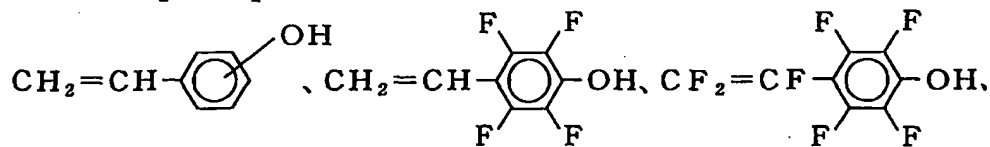
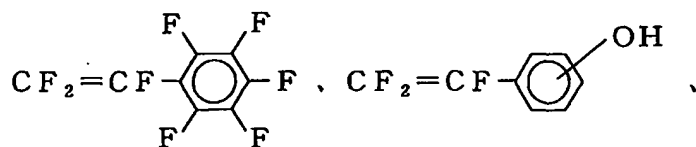
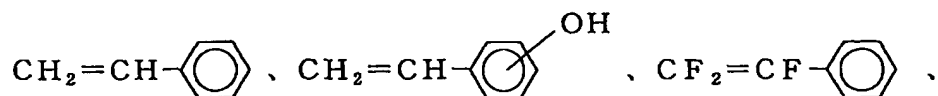
素重合体の用途、要求性能などによって適宜選定すればよい。構造単位A1を与える単量体としては、たとえばつぎの化合物などがあげられる。

アクリル系単量体（ただしM1およびM2を与える単量体は除く）：



（X：H、CH<sub>3</sub>、F、CF<sub>3</sub>から選ばれるもの）

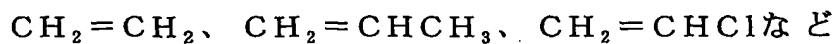
スチレン系単量体：



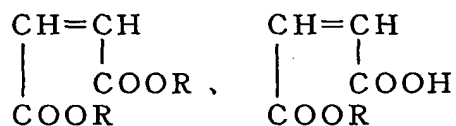
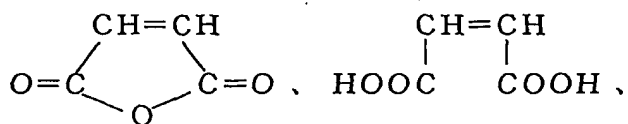
（n：0～2の整数）



エチレン系単量体：

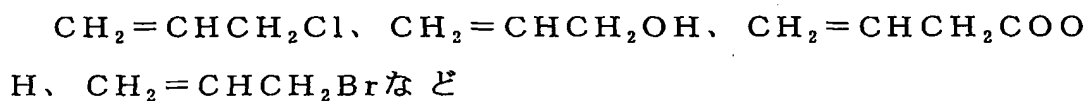


マレイン酸系単量体：

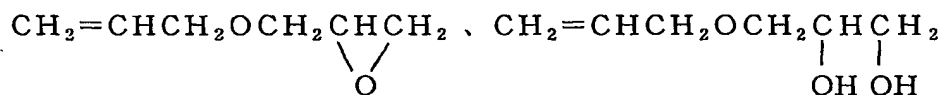
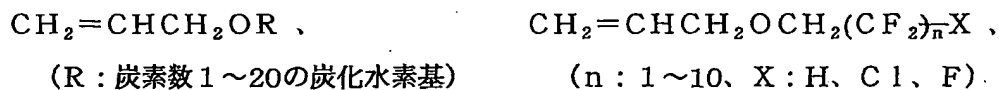


(Rは炭素数1～20の炭化水素基)

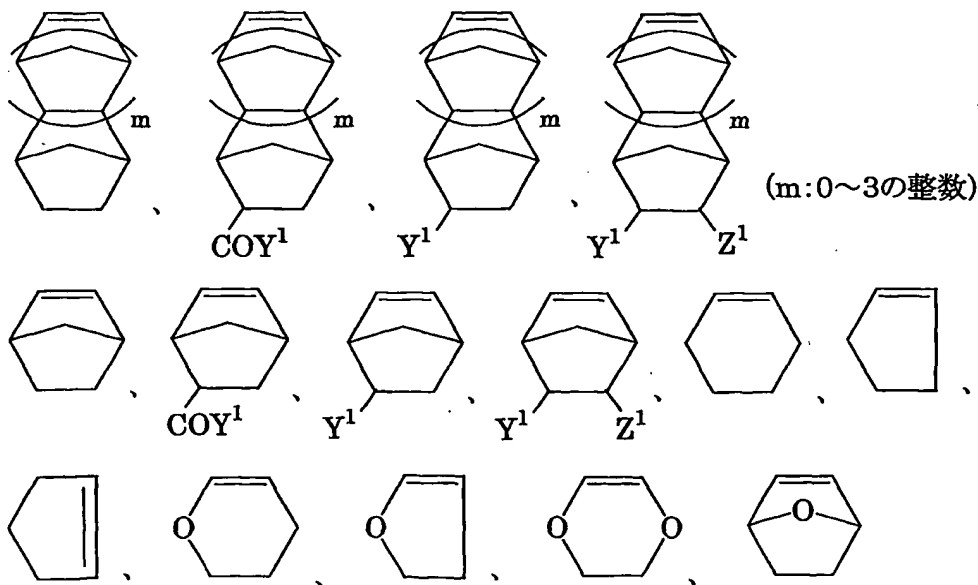
アリル系単量体：



アリルエーテル系単量体：



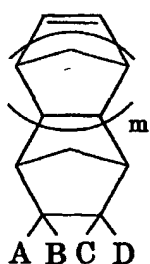
官能基を有することもある脂環式単量体：



( $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基、 $Z^1$ は酸で解離しない官能基)

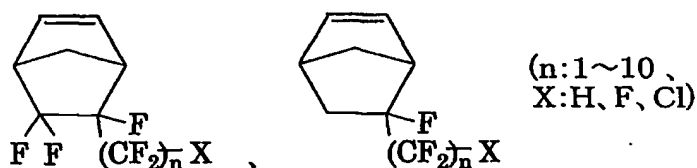
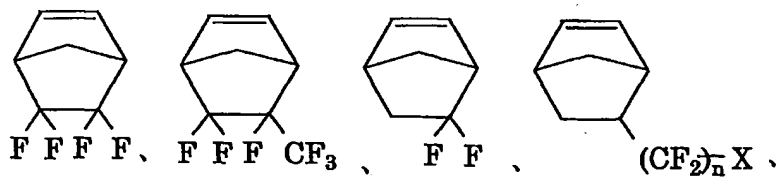
含フッ素脂環式単量体：

式(9)：



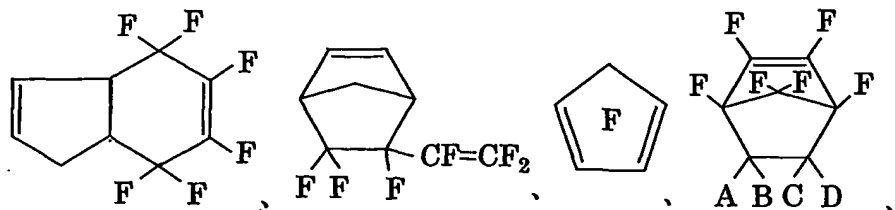
(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、 $m$ は0~3の整数。ただし、A~Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

具体的には、

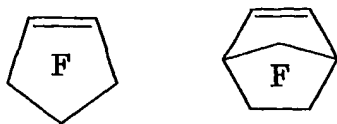


などがあげられる。

そのほか、



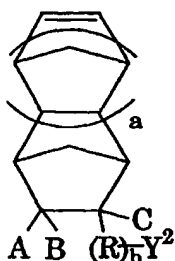
(A、B、C、DはH、F、炭素数1~10のアルキル基または含フッ素アルキル基)



などもあげられる。

官能基を有する含フッ素脂環式単量体：

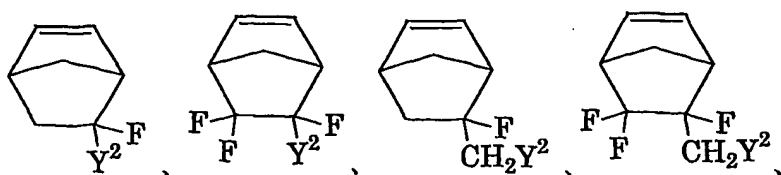
式(10)：

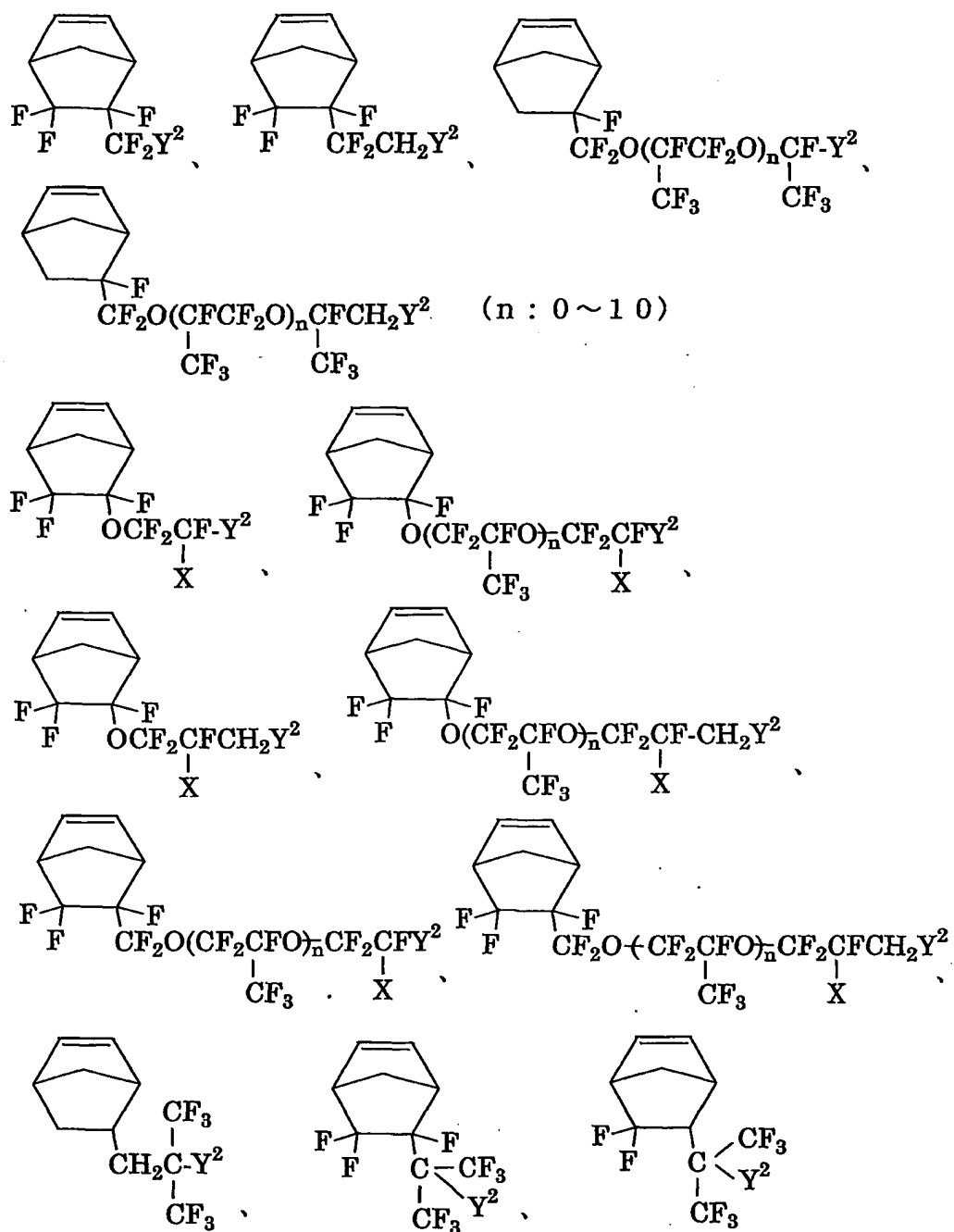


(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1～3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA～Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で表わされる新規な含フッ素単量体があげられる。

これらのなかでも、A、B、Cのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA～Cにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60重量%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキレン基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

具体的には、

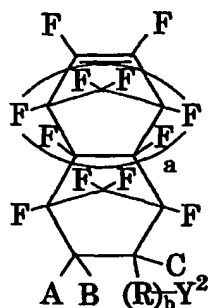




( $n: 0 \sim 10$ ,  $\text{X}: \text{F}$  または  $\text{CF}_3$ )

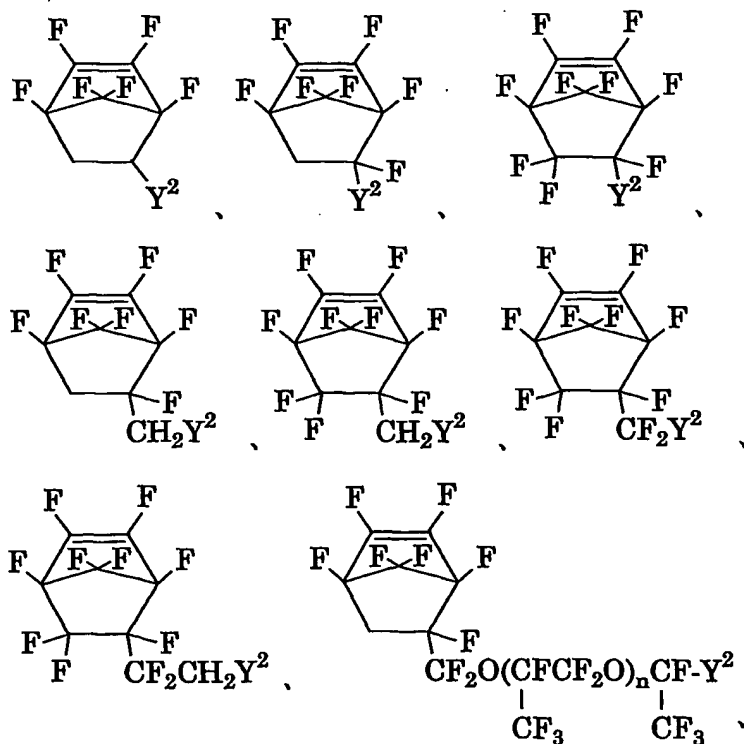
などがあげられる。

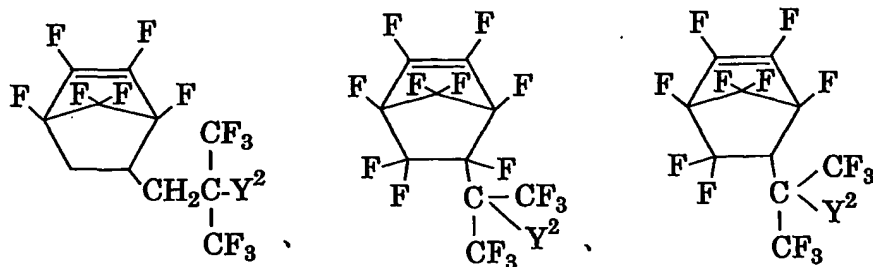
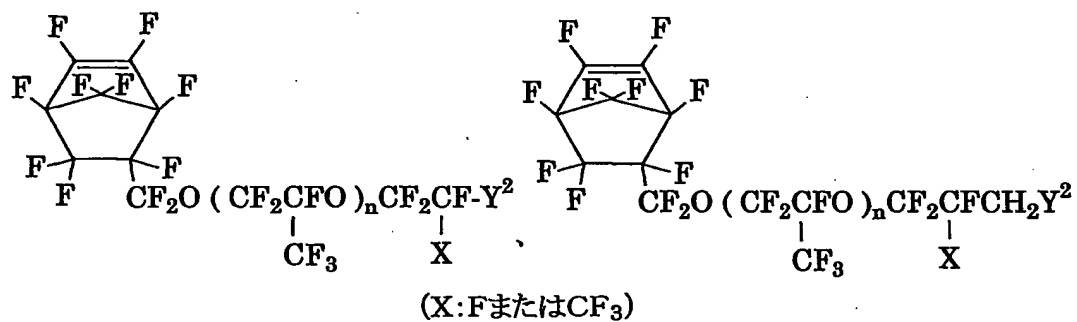
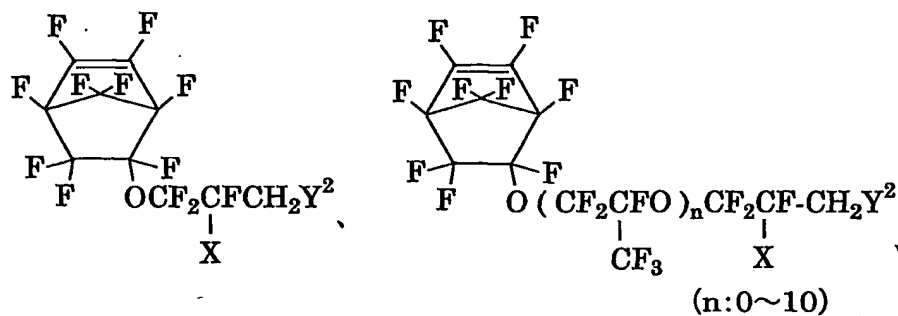
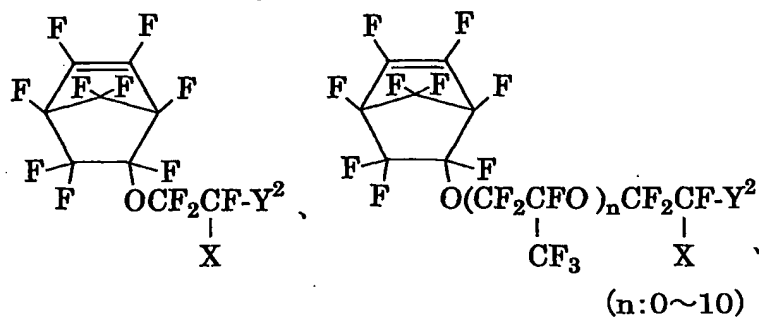
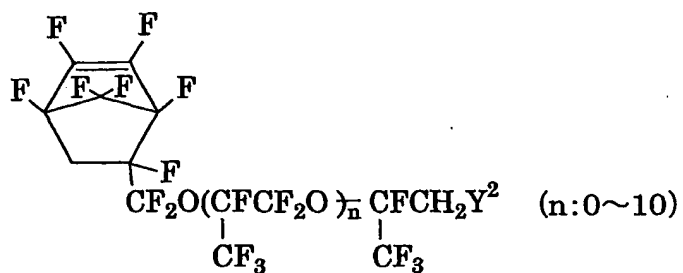
または、式(11)：



(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基である)で表わされる新規な含フッ素単量体があげられる。

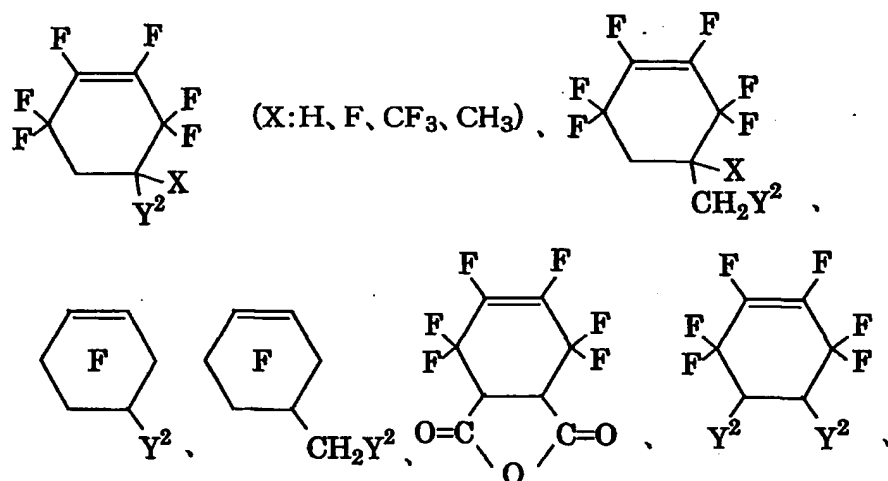
具体的には、





などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。

そのほか、



などもあげられる。

これらの脂環式単量体に含まれる酸反応性基 Y<sup>2</sup>とは詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

① 酸解離性または酸分解性の官能基：

具体的には、酸またはカチオンの作用により -OH 基、-COOH 基、-SO<sub>3</sub>H 基などに変化する能力をもち、前記式 I-(1) の M1 に関連して列挙した Y<sup>1</sup> が好ましくあげられる。

② 酸縮合反応性の官能基：

酸縮合反応性の官能基は、具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、-OH、-COOH、

-CN、-SO<sub>3</sub>H、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

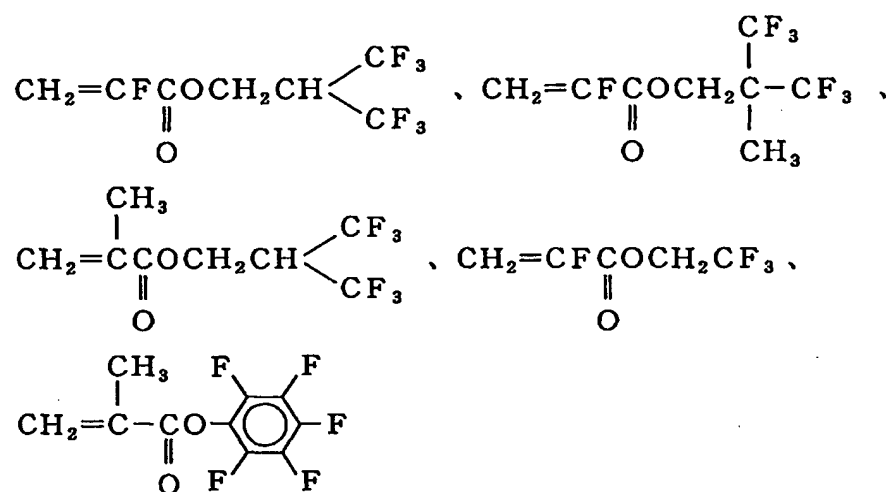
式 I-(1)、式 I-(1)-1、式 I-(1)-2 の重合体において、M1 と M2 の比率 (M1/M2、M1a/M2a、M1b/M2b) は用途、目的とする機能、官能基 Y<sup>1</sup> の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば、酸との反応後、アルカリ可溶性とするためには、いずれも構造単位 M1 (M1a、M1b) が 5~100 モル %、好ましくは 10~100 モル %、特に好ましくは 20~100 モル % 存在し、構造単位 M2 (M2a、M2b) と A1 の合計が 0~95 モル %、好ましくは 0~90 モル %、特に好ましくは 0~80 モル % 存在する重合体であることが好ましい。

式 I-(1)、式 I-(1)-1、式 I-(1)-2 の重合体の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で 1000~1000000 の範囲から選択できるが、好ましくは、3000~700000、さらに好ましくは 5000~500000 程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは 300000 以下、特に好ましくは、200000 以下である。

本発明の式 I-(1) の重合体の具体的な M1、M2 の組み合わせは上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、融点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できるが、通常、M1 側で官能基 Y<sup>1</sup> の機能をもたせ、それ以外の前記機能は M2 の種類（特に R<sup>f1</sup> 基）、存在比率、A1 の種類や存在比率などを選択して

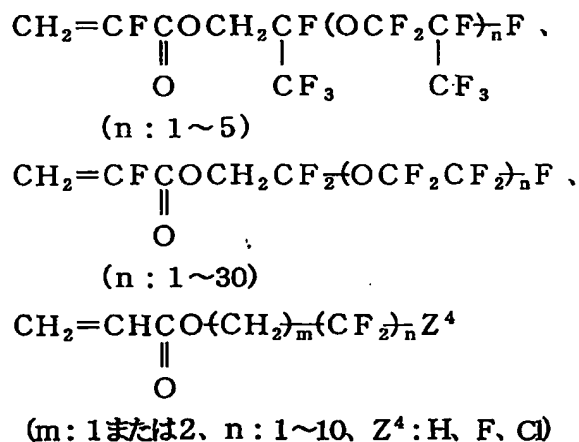


調整するものである。たとえば、耐熱性、機械特性向上を狙って、高 $T_g$ または高融点のポリマーを目的とする場合、M2用の単量体は嵩高い側鎖のものから選ばれるのが好ましく、たとえば、



などが好ましく選択できる。

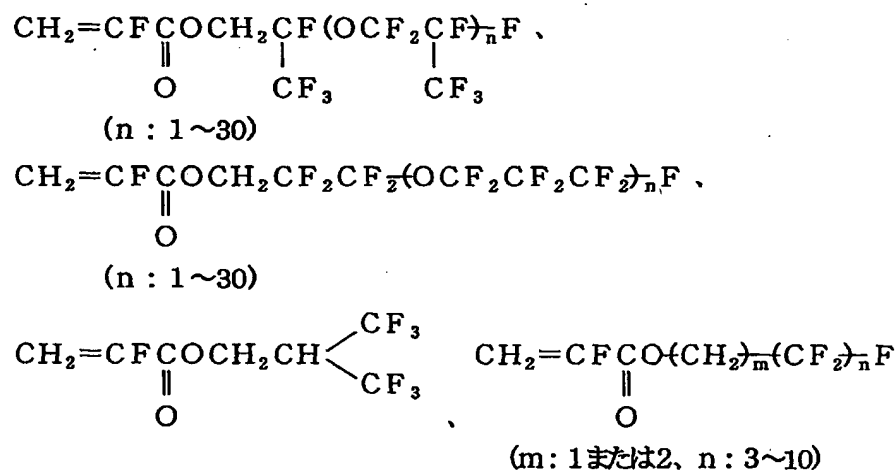
逆に、柔軟性や弾性（エラストマー性）を付与したい場合は、M2は低温でも運動性の高い側鎖を有するものから選ばれるのが好ましく、たとえばM2用の単量体のうち、



などが好ましく選択できる。

また、光学用途（プラスチック光ファイバー（POF）など）、半導体関連用途（レジスト、層間絶縁膜など）を

狙いとして透明、低屈折率のポリマーを目的とする場合、M1、M2、A1を含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましく、その点でも式I-(1)における、X<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>がフッ素原子またはCF<sub>3</sub>であることが好ましく、さらに、M2をよりフッ素含有量の高いものを選択することが好ましく、たとえばM2用の単量体のうち、

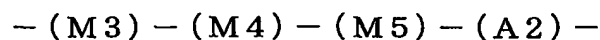


などが好ましく選ばれる。

こうして得られた式I-(1)の含フッ素重合体は耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、低屈折率であるためプラスチック光ファイバーなどの光学用途、レジストや層間絶縁膜などの半導体関連用途などに利用できる。

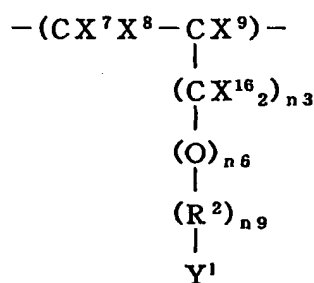
発明の第Iの別の新規な含フッ素ポリマーは、式I-(2)と式I-(2a)で示される含フッ素アリル系重合体または含フッ素ビニル系重合体である。

新規な含フッ素ポリマーの第2は、式I-(2)：

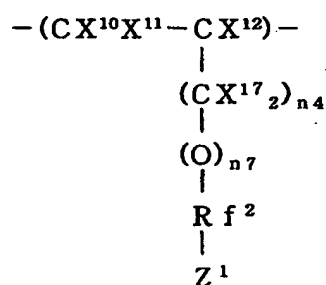


(式中、

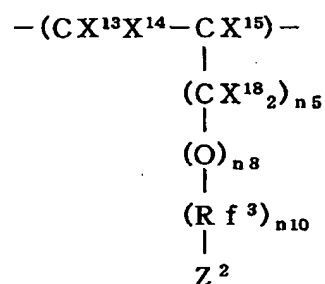
M3は



M4は



M5は

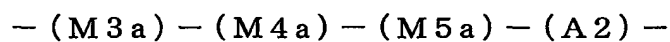


(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{15}$ はH、Fまたは $CF_3$ ； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基； $Z^1$ は酸により解離または分解反応しない官能基； $Z^2$ はH、FまたはCl； $R^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ は同じかまたは異なり炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $n3$ 、 $n4$ 、 $n5$ は同じかまたは異なり

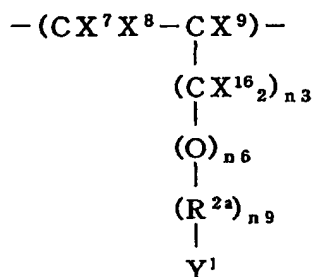
0～2の整数；n6、n7、n8、n10は同じかまたは異なり0または1；n9は1）、

A2は構造単位M3～M5と共重合可能な単量体に由来する構造単位）であり、 $M3+M4+M5=100$ モル％としたとき  $M3/M4/M5$ は1～100/0～99/0～99モル％比であり、構造単位M3を1～100モル％、構造単位M4を0～99モル％、構造単位M5を0～99モル％および構造単位A2を0～99モル％含む数平均分子量が1000～1000000の含フッ素重合体である。

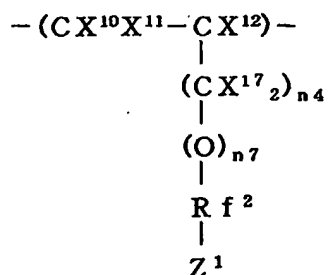
新規な含フッ素ポリマーの第3は、式I-(2a)：



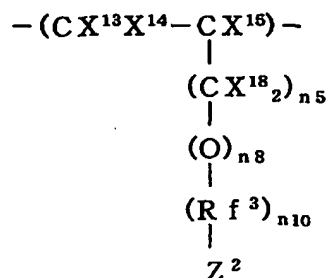
(式中、M3aは



M4aは



M5aは



(式中、 $R^{2a}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n_9$ は0または1； $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 、 $n_5$ 、 $n_6$ 、 $n_7$ 、 $n_8$ および $n_{10}$ は前記式(2)と同じ(ただし、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Z^2$ のうち少なくとも1つがFであるか、 $X^{15}$ がFまたは $CF_3$ )、

A2は構造単位M3a~M5aと共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、 $M3a+M4a+M5a=100$ モル%としたとき $M3a/(M4a+M5a)$ は1~90/10~99モル%比であり、構造単位M3aを1~90モル%、構造単位M4aを0~99モル%、構造単位M5aを0~99モル%および構造単位A2を0~99モル%含む数平均分子量が1000~1000000の含フッ素重合体である。

なお以下、特に断らない限り、構造単位M3およびM3aはM3に、構造単位M4およびM4aはM4に、構造単位M5およびM5aはM5に代表させて説明する。

構造単位M3は酸解離性または酸分解性の官能基を有する単量体の構造単位であり、必須成分として存在し、含フッ素重合体に新たな機能を付与することができる。

構造単位M4は、酸に解離または分解反応はしないがフッ素ポリマーに溶解性や架橋性、基材との密着性を付与・調整できる官能基を有するもので含フッ素単量体の構成単位として好ましいものである。

構造単位M5は官能基を有さない含フッ素単量体の構成単位であり、重合体の機械的特性、耐熱性(ガラス転移点や融点)を目的に応じて調整できる点で好ましい。さ

らに、M4とM5で重合体全体のフッ素含有量も調整でき、重合体に透明性付与、低屈折率化などが可能となる点で好ましい成分である。

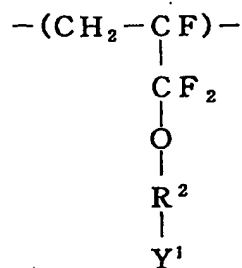
構造単位A2は前記式I-(1)で述べたものと同様であって任意成分であり、必要に応じた要求性能を付与するために共重合させる成分である。

本発明の式I-(2)、式I-(2a)の含フッ素重合体は、M3にフッ素が含有している場合、M3の構造単位から選ばれる1種または2種以上の構造単位のみからなり、M4、M5、A2を含まなくてもよい。

つまり、式I-(2)はM3の構造単位中にはフッ素原子を有しており、その場合、M3の構造群から選ばれる構造単位のみで構成される重合体であってもよい。

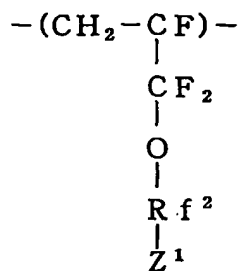
一方、式I-(2a)は式I-(2a)中のM3aが酸解離基 $Y^1$ は有していてもフッ素原子を含有しない構造単位の場合も含み、M4aまたはM5aのいずれか一方の構造単位を必須成分として含有してなる重合体である。

式I-(2)の重合体において、構造単位M3として式I-(2)-1:



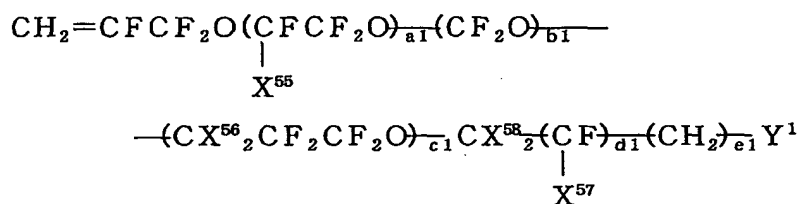
(式中、 $Y^1$ 、 $R^2$ は式I-(2)と同じ)で示されるものを含む重合体があげられる。

式I-(2)-1の重合体においては、構造単位M4がさらに式(2)-2:



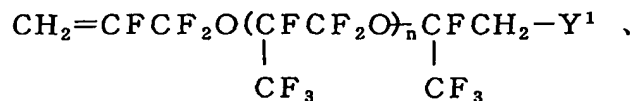
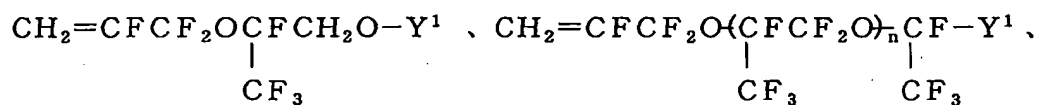
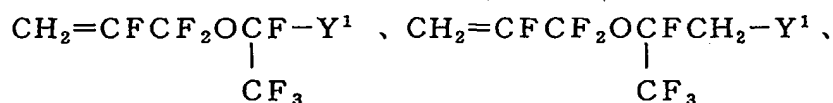
(式中、 $\text{Rf}^2$ 、 $\text{Z}^1$  は式 I-(2) と同じ) で示されるものであり、 $\text{M3}/\text{M4}/\text{M5}$  が  $1\sim 99/1\sim 99/0\sim 98$  モル % 比である重合体が好ましくあげられる。

本発明の式 I-(2)-1、式 I-(2)-2 の重合体において、 $\text{M3}$  を構成する単量体として好ましい具体例は、

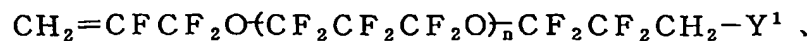
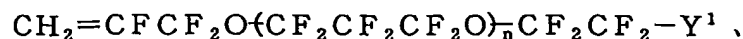
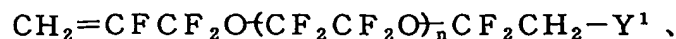
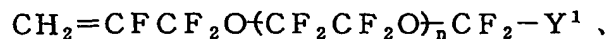


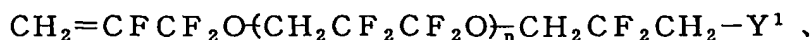
( $a1+b1+c1:0\sim 30$ 、 $d1:0$  または  $1$ 、 $e1:0\sim 5$ 、 $\text{X}^{55}:\text{F}$  または  $\text{CF}_3$ 、 $\text{X}^{58}:\text{H}$  または  $\text{F}$ 、 $\text{X}^{57}:\text{H}$ 、 $\text{F}$  または  $\text{CF}_3$ 。ただし、 $\text{X}^{58}$  が  $\text{H}$  の場合、 $a1+b1+c1+d1$  が  $0$  ではない)、

さらに具体的には、

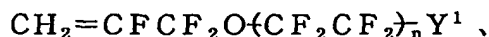


( $n: 1\sim 30$  の整数)

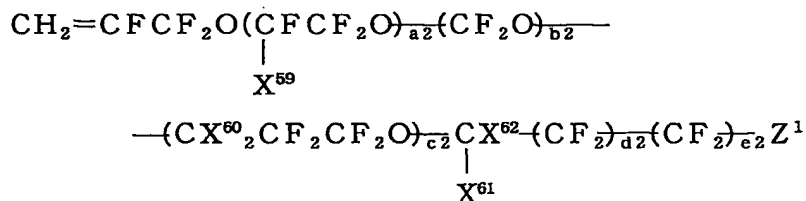




(n : 1~30の整数)

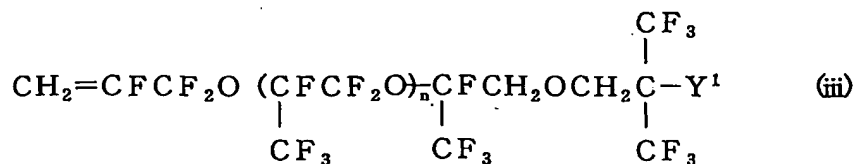
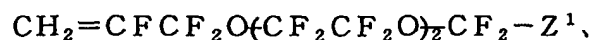
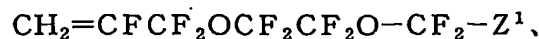
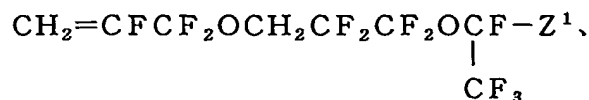
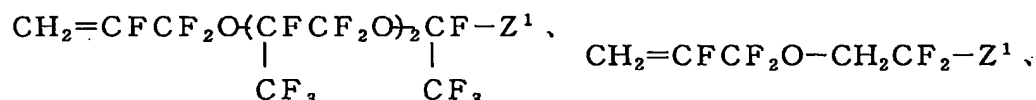
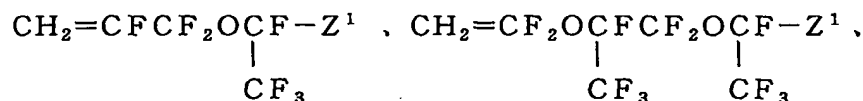


さらに、本発明の式 I - (2) - 2 の重合体において、M4 を構成する単量体として好ましい具体例は、



(a2+b2+c2:0~30、d2:0または1、e2:0~5、X<sup>59</sup>:FまたはCF<sub>3</sub>、X<sup>60</sup>、X<sup>62</sup>:HまたはF、X<sup>61</sup>:H、FまたはCF<sub>3</sub>。ただし、X<sup>61</sup>、X<sup>62</sup>がHの場合、a2+b2+c2+d2+e2が0ではない)、

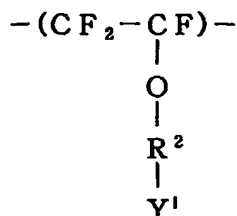
さらに具体的には、



などがあげられる。

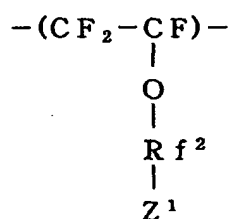


式 I-(2)においても一つの好ましい重合体としては、  
構造単位 M3 が式 I-(2)-3:



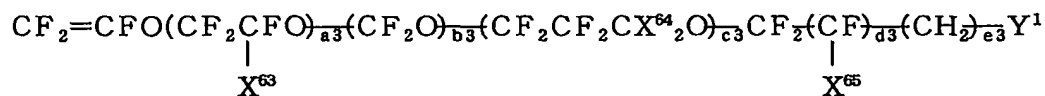
(式中、Y<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は式 I-(2)と同じ)で示されるものを含む重合体である。

式 I-(2)-3の重合体においては、構造単位 M4 がさらに式 I-(2)-4:

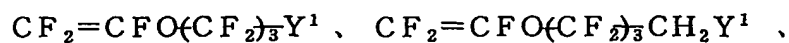
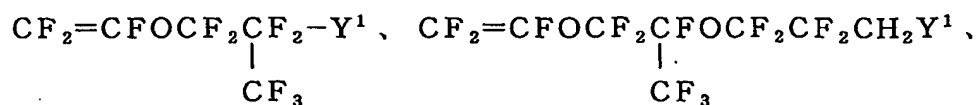
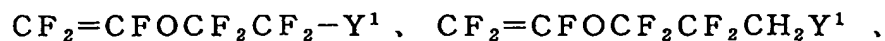


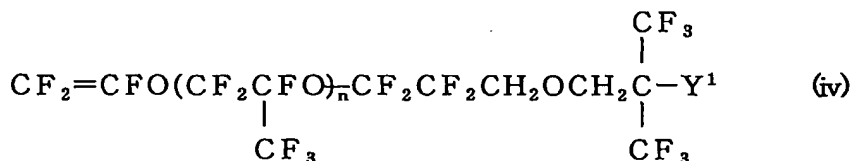
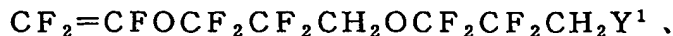
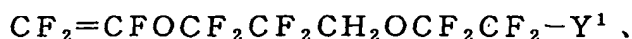
(式中、Rf<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup> は式 I-(2)と同じ)で示されるものであり、M3/M4/M5が1~99/1~99/0~98モル%比である重合体が好ましくあげられる。

本発明の式 I-(2)-3、式 I-(2)-4の重合体において、M3を構成する単量体として好ましい具体例は、



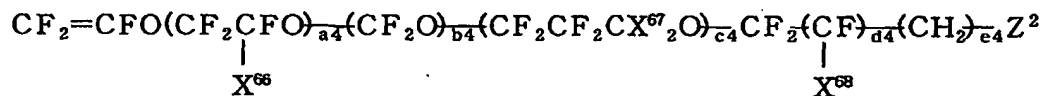
(a3+b3+c3:0~30、d3:0~2、e3:0~5、X<sup>63</sup>、X<sup>65</sup>:FまたはCF<sub>3</sub>、X<sup>64</sup>:HまたはF)、  
さらに具体的には、





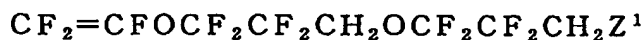
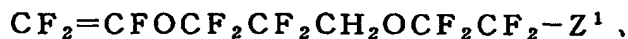
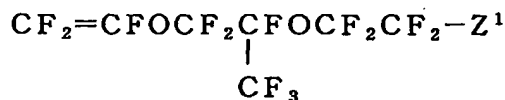
などがあげられる。

本発明の式 I - (2) - 4 の重合体において、M4 を構成する単量体としての好ましい具体例としては、



( $a4+b4+c4:0\sim30$ ,  $d4:0\sim2$ ,  $e4:0\sim5$ ,  $\text{X}^{66}, \text{X}^{68}:\text{F}$  または  $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^{67}:\text{H}$  または  $\text{F}$ ),

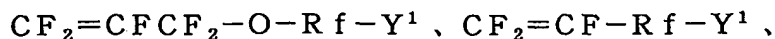
さらに具体的には、



があげられる。

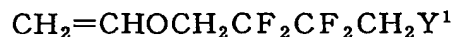
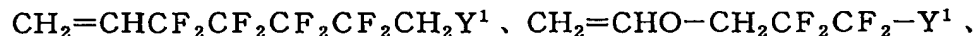
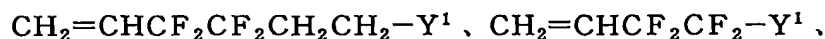
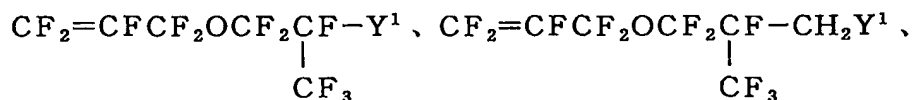
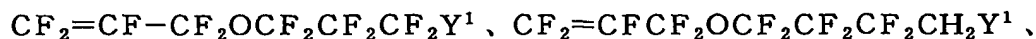
式 I - (2) の含フッ素重合体において M3 を構成する単量体として、前述の式 I - (2) - 1、式 I - (2) - 3 に示した好ましい具体例以外の好ましい単量体としては、たとえば

37



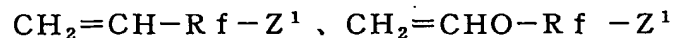
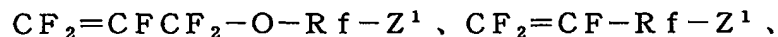
(Rfは式I-(2)のRf<sup>2</sup>と同じ)

などがあげられ、より具体的には、



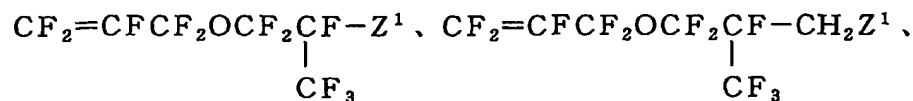
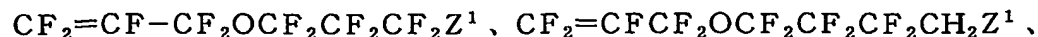
などがあげられる。

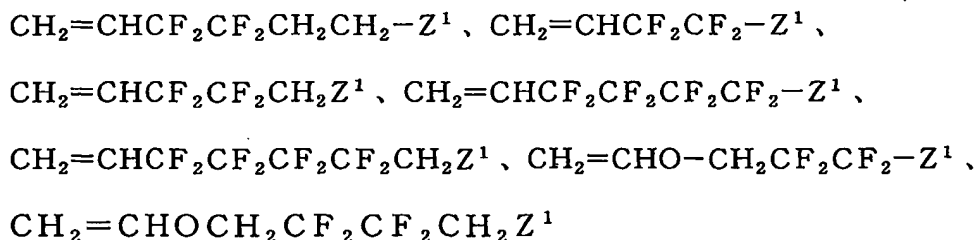
式I-(2)の含フッ素重合体においてM4を構成する単量体として、前述の式I-(2)-1、式I-(2)-3に示した好ましい具体例以外の好ましい単量体としては、たとえば



(Rfは式I-(2)のRf<sup>2</sup>と同じ)

などがあげられ、より具体的には、

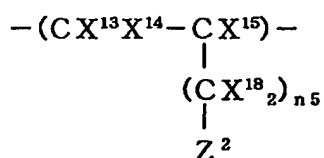




などがあげられる。

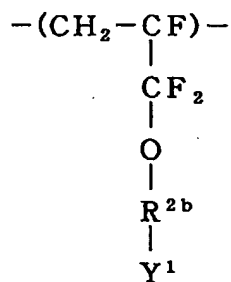
式 I-(2)、式 I-(2)-1、式 I-(2)-2 の重合体において、M3、M4 および M5 の比率は用途、目的とする機能、官能基 Y<sup>1</sup> の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば、酸との反応後、含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位 M3 が 5~100 モル%、好ましくは 10~100 モル%、特に好ましくは 20~100 モル% 存在し、構造単位 M4 と M5 と A2 の合計が 0~95 モル%、好ましくは 0~90 モル%、特に好ましくは 0~80 モル% 存在することが好ましい。

また、式 I-(2a) の重合体において、構造単位 M5a が式 I-(2a)-5 :

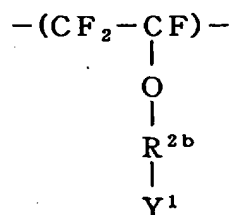


(式中、X<sup>13</sup>、X<sup>14</sup>、X<sup>15</sup>、X<sup>18</sup>、Z<sup>2</sup> および n5 は式 (2a) と同じ) であり、M3/(M4+M5) が 1~90/99~10 モル% 比であり、かつ M3/M4/M5 が 1~90/0~98/1~99 モル% 比である重合体が好ましい。

式 I-(2a)-5 の重合体においてさらに構造単位 M3a が、式 (2a)-6 :



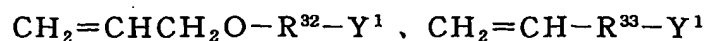
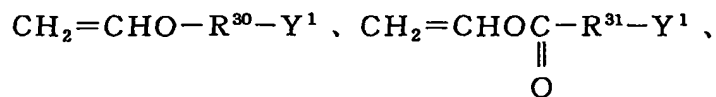
(式中、 $\text{R}^{2b}$ は炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $\text{Y}^1$ は式I-(2a)-5と同じ)である重合体、または式I-(2a)-7：



(式中、 $\text{R}^{2b}$ および $\text{Y}^1$ は式I-(2a)-5と同じ)である重合体

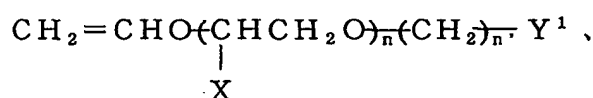
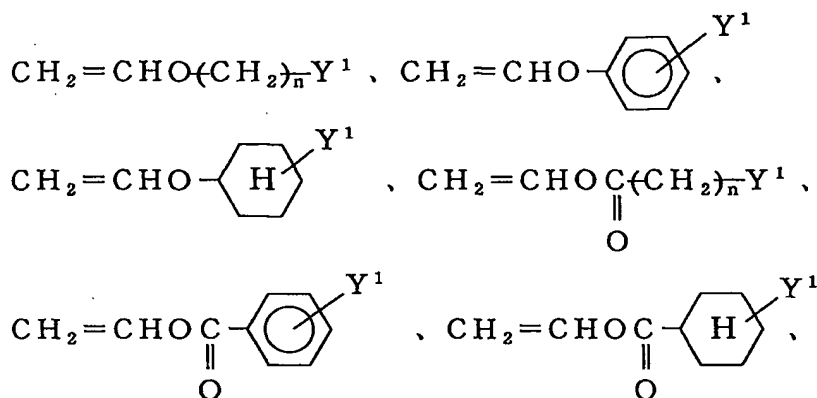
が好ましくあげられる。

本発明の式I-(2a)-5、式I-(2a)-6、式I-(2a)-7の重合体において、M3を構成する単量体としての好ましい具体例としては、前述の構造単位M1に相当する含フッ素単量体と同じものが好ましく例示され、それに加えてフッ素を含まない単量体であってもよい。フッ素原子を含まない単量体の好ましい具体例としては、

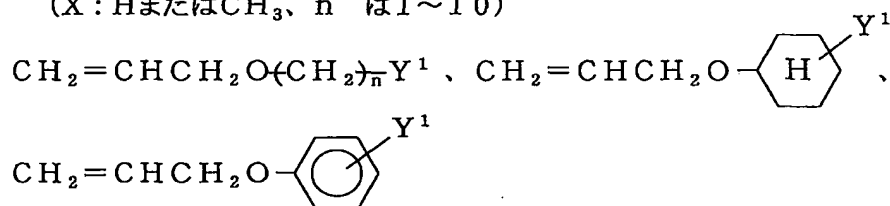


( $R^{30} \sim R^{33}$ は2価の炭化水素基、例えば2価のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素、2価の芳香族炭化水素、酸素、窒素、イオウなどを含む炭化水素基など)、

より具体的には、



(X: Hまたは $\text{CH}_3$ ,  $n'$  は1~10)



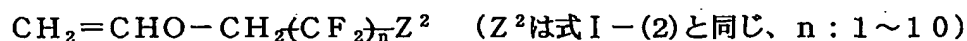
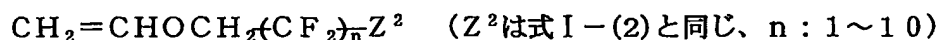
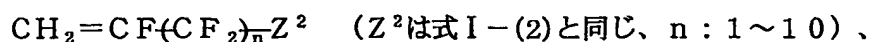
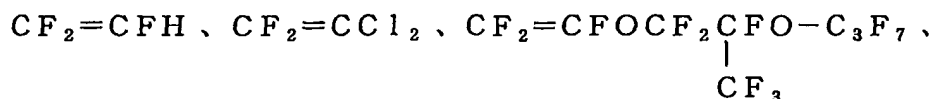
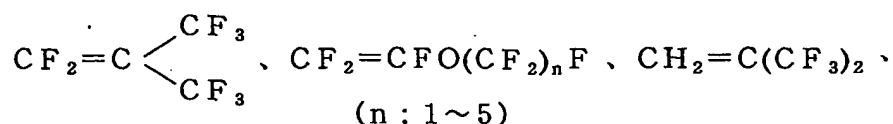
( $n$ は1~10)

などがあげられる。

本発明の式 I-(2a)-5、式 I-(2a)-6、式 I-(2a)-7の重合体において、M4を構成する単量体として好ましい具体例は、前述の式 I-(2)-2、式 I-(2)-4で例示した構造単位M4用の単量体と同じものが好ましく例示される。

本発明の式 I-(2a)-5、式 I-(2a)-6、式 I-(2a)-7の重合体において、M5を構成する単量体としての好ましい具体例としては、





などがあげられる。

本発明の式 I-(2a)、I-(2a)-5、I-(2a)-6、I-(2a)-7 の重合体において、M3a、M4a および M5a の比率は用途、目的とする機能、官能基 Y<sup>1</sup> の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば、酸との反応後、含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位 M3a が 5～100 モル %、好ましくは 10～100 モル %、特に好ましくは 20～100 モル % 存在し、構造単位 M4a と M5a と A2 の合計が 0～95 モル %、好ましくは 0～90 モル %、特に好ましくは 0～80 モル % 存在することが好ましい。

本発明の式 I-(2)、式 I-(2)-1～式 I-(2)-4、式 I-(2a)、式 I-(2a)-5～式 I-(2a)-7 の重合体において、酸解離性または酸分解性の官能基 Y<sup>1</sup> は、前述の式 I-(1) の官能基 Y<sup>1</sup> と同様のものが好ましく例示できる。

本発明の式 I-(2)、式 I-(2)-1～式 I-(2)-4、式 I-(2a)、式 I-(2a)-5～式 I-(2a)-7 の重合体において、酸で分解しない官能基 Z<sup>1</sup> とは、酸やカチオンの作用によっては分解または解離しない官能基である。ただし、自己縮合や重縮合反応、架橋剤の存在化、縮合や重縮合反応などは起こしてもかまわない。なかでも、架橋剤など

を含まない系において、官能基 $Z^1$ と酸（またはカチオン）の接触のみによっては、その官能基自体は変化しないものであることが好ましい。

酸で分解しない官能基 $Z^1$ の好ましい具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CN}$ などがあげられる。

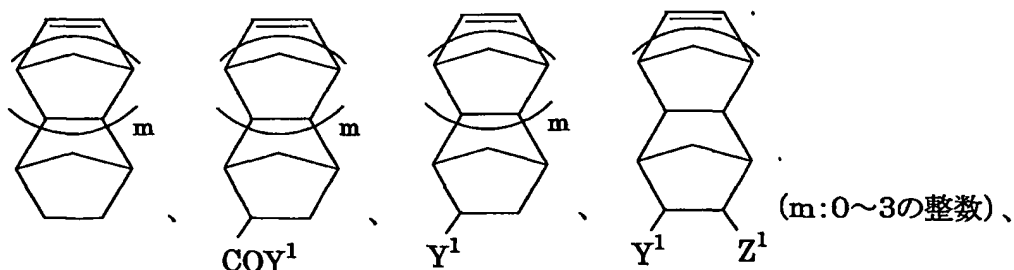
酸解離性または酸分解性の官能基 $Y^1$ と酸で分解しない官能基 $Z^1$ とを含フッ素重合体に共存させ、それぞれの官能基の種類、存在比率を調整することによって、たとえば酸との反応前後で含フッ素重合体のアルカリや溶剤に対する溶解性を調整できること、酸反応前後のアルカリや溶剤に対する溶解度差を調整できること、酸反応前の含フッ素重合体に基材への密着性などの機能を付与することなどの好ましい効果が得られる。

これらの官能基の機能によって、種々の酸感応性材料、感光性材料、レジスト材料などへの利用が可能となる。

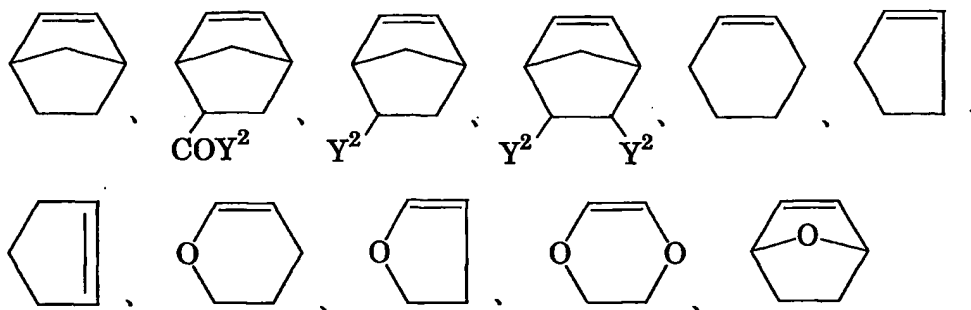
構造単位A2は任意成分であり、構造単位M3、M4、M5と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性に応じて適宜選定すればよい。

構造単位A2を与える単量体としては、たとえばつぎの単量体があげられる。

脂環式単量体：



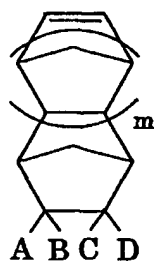




( $Y^1$ は酸解離性、酸分散性の官能基、 $Y^2$ は酸反応性の官能基、 $Z^1$ は酸で分解しない官能基)

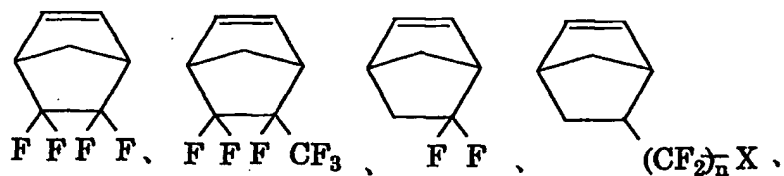
含フッ素脂環式単量体：

式(9)：



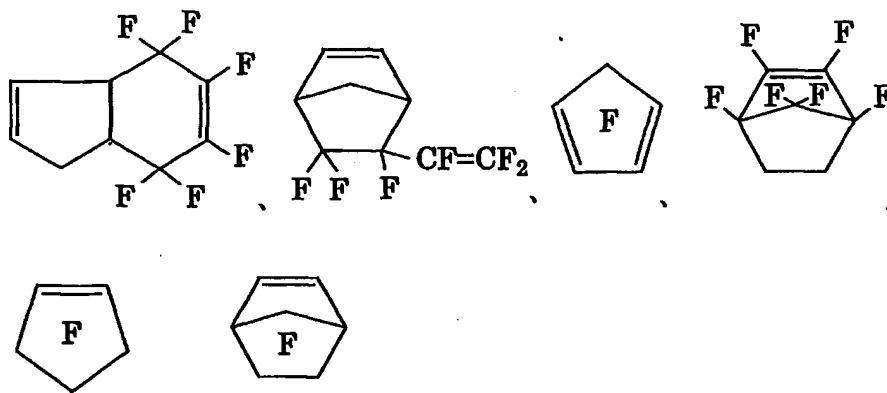
(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、 $m$ は0~3の整数。ただし、A~Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

具体的には、



などがあげられる。

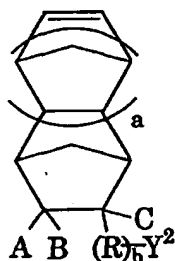
そのほか、



などもあげられる。

官能基を有する含フッ素脂環式単量体：

式(10)：

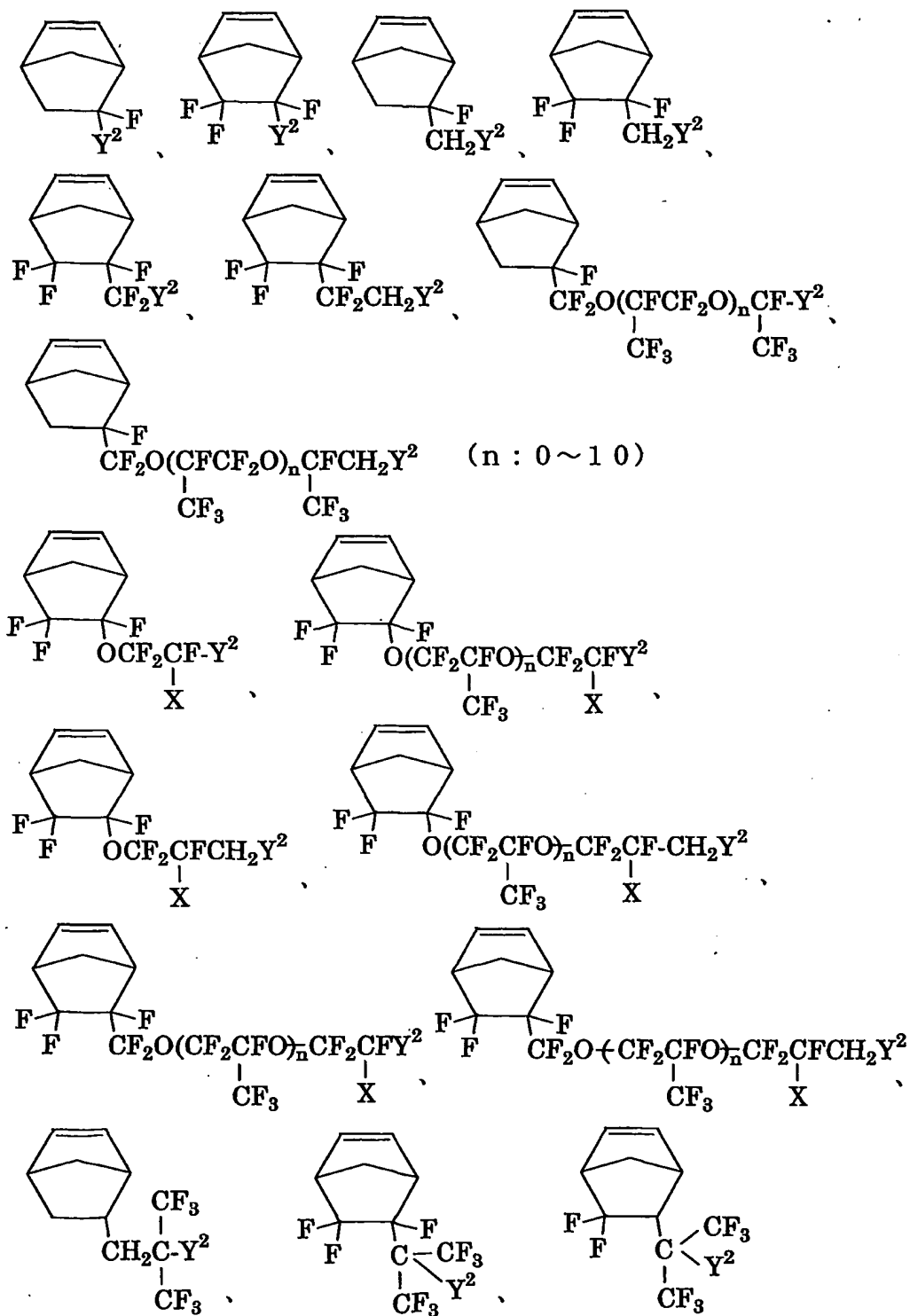


(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で表わされる新規な含フッ素単量体があげられる。

これらのなかでも、A、B、Cのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA~Cにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60重量%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキレン基であ

ることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

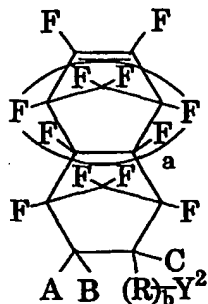
具体的には、



( $n: 0 \sim 10$ 、 $\text{X}: \text{F}$ または $\text{CF}_3$ )

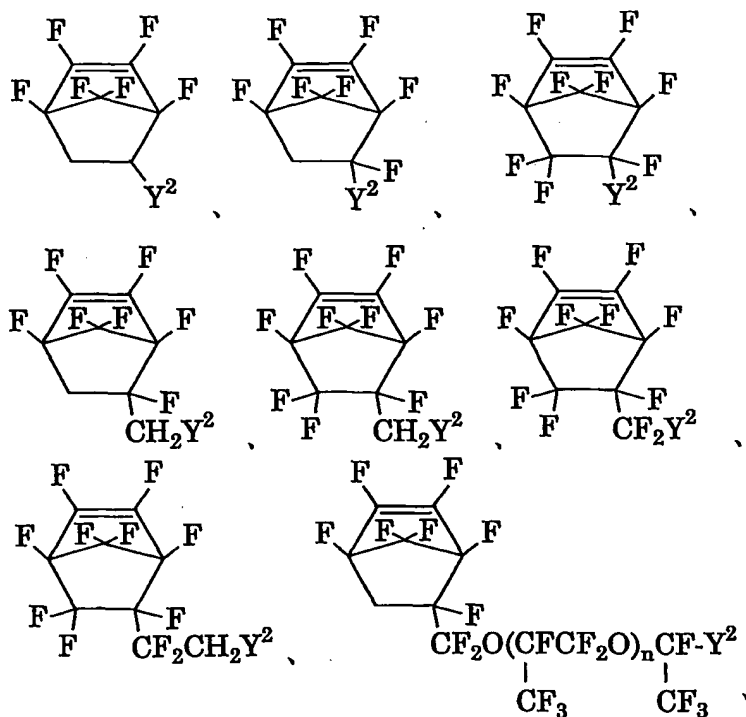
などがあげられる。

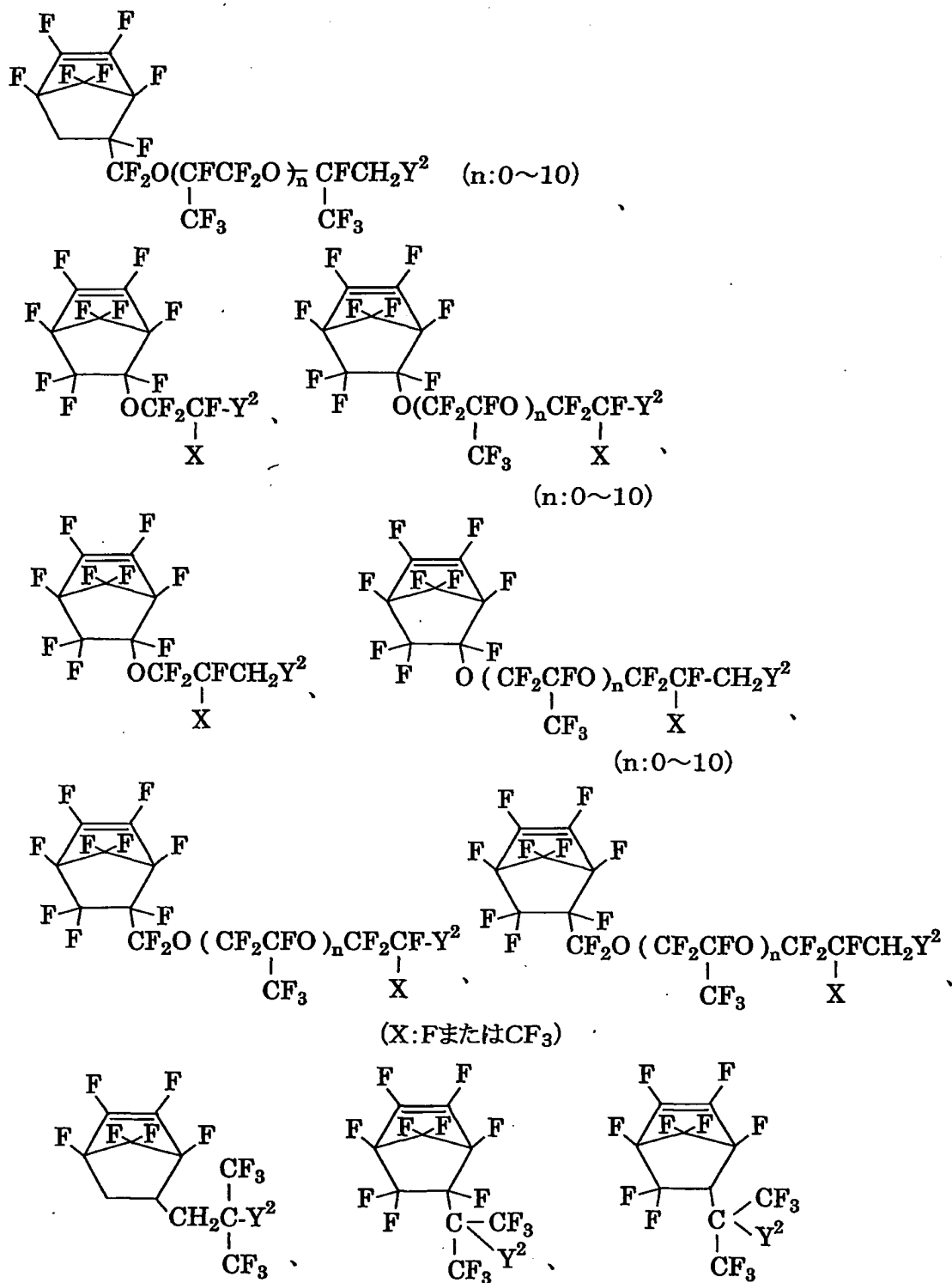
または、式(11)：



(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基である)で表わされる新規な含フッ素単量体があげられる。

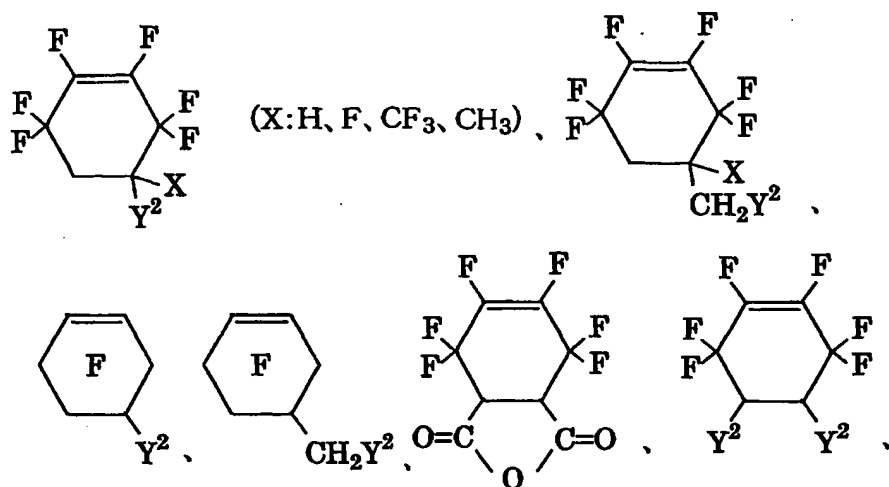
具体的には、





などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。

そのほか、



(N : 0 ~ 10, X : F または  $\text{FC}_3$ )

などもあげられる。

これらの脂環式単量体に含まれる酸反応性基  $\text{Y}^2$  とは詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

① 酸解離性または酸分解性の官能基：

酸解離性または酸分解性の官能基は、酸またはカチオンの作用により  $-\text{OH}$  基、 $-\text{COOH}$  基、 $-\text{SO}_3\text{H}$  基などに変化する能力をもつものである。

酸解離性または酸分散性の官能基は具体的には、前記式 I-(1) の M1 に関連して列挙した  $\text{Y}^1$  が好ましくあげられる。

② 酸縮合反応性の官能基：

具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、エポキ

シ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

エチレン系単量体：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$  (R：炭素数1～20の炭化水素基) など

アリル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  など

アリルエーテル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$  (R：炭素数1～20の炭化水素基) 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CHCH}_2}}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2}}$  など

本発明の式 I-(2)、式 I-(2)-1～式 I-(2)-4、式 I-(2a)、式 I-(2a)-5～式 I-(2a)-7の重合体の分子量は、用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で1000～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは、3000～700000、さらに好ましくは5000～500000程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態としての薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは30000以下、特に好ましくは20000以下である。

本発明の式 I-(2)、式 I-(2a)の重合体の具体的な構造単位 M3、M4、M5、A2の組み合わせは、上記の例示

から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、融点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できる。

通常、M3側で酸解離性または酸分解性の機能（つまり分解の前後で機能や性状が変化する機能）をもたせ、M3の分解後の官能基とM4の官能基で分解後の重合体に機能を付与し、M5さらに要すればA2でその他の機能、性状をコントロールする。これらの機能、性状のバランスは、M3、M4、M5、A2のそれぞれの種類、存在比率などを選択して調整するものである。

たとえば、光学用途（POFなど）、半導体（レジスト、層間絶縁膜など）用途を狙いとして透明、低屈折率のポリマーを目的とする場合、M3、M4、M5、A2を含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましく、その点でも式I-(2)-2、式I-(2)-4、式I-(2a)-6～式I-(2a)-7などが好ましく選ばれる。こうして得られた含フッ素重合体は耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、低屈折率であるためプラスチック光ファイバーなどの光学用途、レジストや層間絶縁膜などの半導体関係用途などに利用できる。

特に、本発明の式I-(2)、式I-(2a)の重合体は総じて、真空紫外領域の透明性が高いことを見出した。そのため、レジスト、ペリクルなどの半導体・液晶用途、反射防止剤などの光学材料用途などに有用である。

またさらに、気体（特に酸素）選択透過性が良好であ



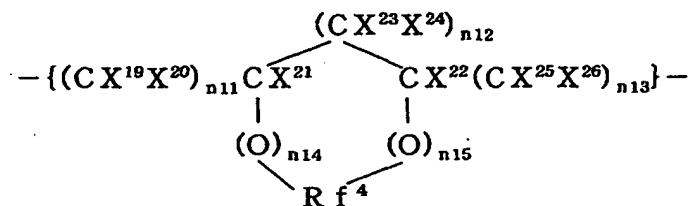
ることも見出したため、酸素富化膜などにも有用である。

本発明の新規な含フッ素ポリマーの第4は、式I-(3)で示される含フッ素脂肪族環状ポリマーである。

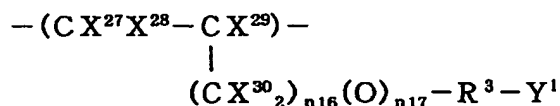
式I-(3)：



(式中、M6は



M7は



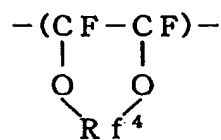
(式中、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ 、 $X^{25}$ 、 $X^{26}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{21}$ 、 $X^{22}$ は同じかまたは異なりH、F、Clまたは $CF_3$ ； $Rf^4$ は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $n12$ は0～3の整数； $n11$ 、 $n13$ 、 $n14$ 、 $n15$ は同じかまたは異なり0または1の整数； $X^{27}$ 、 $X^{28}$ 、 $X^{29}$ 、 $X^{30}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基； $R^3$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $n16$ は0～2の整数； $n17$ は0または1)、

A3は構造単位M6、M7と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、

M6+M7=100モル%としたときM6/M7は1~99/1~99モル%比であり、構造単位M6を1~99モル%、構造単位M7を1~99モル%および構造単位A3を0~98モル%含む数平均分子量が1000~1000000の含フッ素重合体。

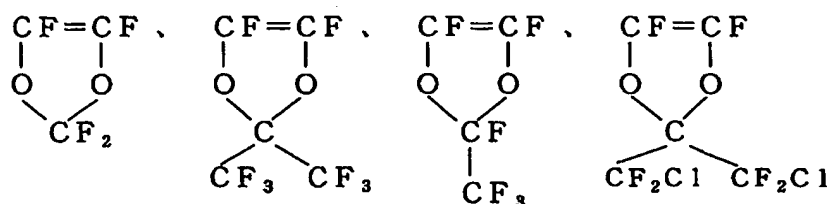
本発明の式I-(3)の含フッ素重合体は、フッ素を有する脂肪族環状の構造単位M6と酸解離性または酸分解性の官能基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位M7と、これらの構造単位M6、M7と共重合可能な任意構造単位A3とからなる重合体である。

本発明の式I-(3)の重合体において、構造単位M6が式I-(3)-1:



(式中、Rf<sup>4</sup>は炭素数1~10の含フッ素アルキレン基)で示されるものを含む重合体が好ましい。

この式I-(3)-1の重合体を構成する構造単位M6用の単量体としては、

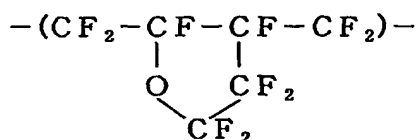


などが具体的に例示でき、構造単位M7を構成する単量体と共重合することによって得られる。

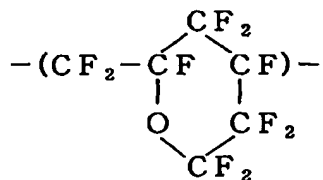
一方、本発明の式I-(3)-1の重合体の構造単位M7を与える単量体は、前述の式I-(2)、式I-(2a)において構造単位M3用の単量体として例示したものが好ましく使用できる。とりわけ式I-(2)-1、式I-(2)-2で示した

官能基  $Y^1$  を有する含フッ素アリルエーテル類、 $CH_2=CF$   
 $CF_2-O-R^2-Y^1$  (式中、 $R^2$ 、 $Y^1$  は式 I-(2)-1 と同じ)、  
 式 I-(2)-3、式 I-(2)-4 で示した官能基  $Y^1$  を有する  
 含フッ素ビニルエーテル類、 $CF_2=CF-O-R^2-Y^1$  (式中、  
 $R^2$ 、 $Y^1$  は式 I-(2)-3 と同じ) と同様なものが共重合性  
 も良好で、得られた重合体に官能基  $Y^1$  の酸反応性の機能  
 と透明性、低屈折率性、非粘着性、防汚性などに優れた  
 性能を付与できる点で好ましく、式 I-(2)-1、式 I-(2)-  
 2、式 I-(2)-3、式 I-(2)-4 に関して示した M3 用の  
 単量体の具体例と同様のものが I-(3)-1 の重合体の M7  
 用としても同様に利用できる。

本発明の式 I-(3) の重合体において、構造単位 M6 が  
 式 I-(3)-2 :



または式 I-(3)-3 :



で示される構造単位であることが好ましい。

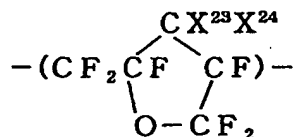
これらの式 I-(3)-2、式 I-(3)-3 の重合体を構成する  
 単量体成分 M6 は、具体的には、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF$   
 $=CF_2$  のジエン化合物を共重合成分に用いて、環化重合  
 して得られたものである。

本発明者らは上記ジエン化合物と前述の一般式 I-(3)-  
 1 で記載した酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  を有

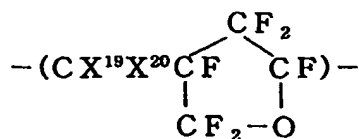
する構造単位 M7 用単量体との共重合時においても上記ジエン化合物は環化重合が生じること、さらに酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  を有する単量体 (M7) との共重合性が良好であることを見出した。

つまり、式 I-(3)-1 の重合体の構造単位 M7 用の単量体として例示したものが好ましく使用できる。とりわけ式 I-(2)-1、式 I-(2)-2 で示した官能基  $Y^1$  を有する含フッ素アリルエーテル類、 $CH_2=CF CF_2-O-R^2-Y^1$  (式中、 $R^2$ 、 $Y^1$  は式 I-(2)-1 と同じ)、式 I-(2)-3、式 (2)-4 で示した官能基  $Y^1$  を有する含フッ素ビニルエーテル類、 $CF_2=CF-O-R^2-Y^1$  (式中、 $R^2$ 、 $Y^1$  は式 I-(2)-3 と同じ) と同様なものが共重合性も良好で、得られた重合体に官能基  $Y^1$  の酸反応性の機能と透明性、低屈折率性、非粘着性、防汚性などに優れた性能を付与できる点で好ましく、式 I-(2)-1、式 I-(2)-2、式 I-(2)-3、式 I-(2)-4 に関して示した M3 用の単量体の具体例と同様のものが I-(3)-1 の重合体の M7 用としても同様に利用できる。

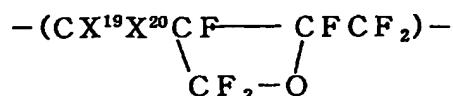
さらに、本発明の式 I-(3) の重合体において、構造単位 M6 が式 I-(3)-4 :



または式 I-(3)-5 :



または式 I-(3)-6 :



(式中、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ はHまたはF)で示される構造単位であるものを含む重合体が好ましい。

本発明の式I-(3)-4、式I-(3)-5、式I-(3)-6の重合体の構造単位M6は、具体的には $CF_2=CFOCF_2CF=CX^{19}X^{20}$ (式中、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ はHまたはF)で示されるジエン化合物を用いて、環化重合してえられたものである。さらに、具体的には、 $CF_2=CFOCF_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF=CH_2$ のジエン化合物を用いて、環化重合してえられたものである。

本発明者らは上記ジエン化合物と前述の一般式I-(3)-1で記載した酸解離性または酸分解性の官能基 $Y^1$ を有する構造単位M7用単量体との共重合時においても上記ジエン化合物は環化重合が生じること、さらに酸解離性または酸分解性の官能基 $Y^1$ を有する単量体(M7)との共重合性が良好であることを見出した。

つまり、式I-(3)-1の重合体の構造単位M7用の単量体として例示したものが好ましく使用できる。とりわけ式I-(2)-1、式I-(2)-2で示した官能基 $Y^1$ を有する含フッ素アリルエーテル類、 $CH_2=CFCF_2-O-R^2-Y^1$ (式中、 $R^2$ 、 $Y^1$ は式I-(2)-1と同じ)、式I-(2)-3、式I-(2)-4で示した官能基 $Y^1$ を有する含フッ素ビニルエーテル類、 $CF_2=CF-O-R^2-Y^1$ (式中、 $R^2$ 、 $Y^1$ は式I-(2)-3と同じ)と同様なものが共重合性も良好で、得られた重合体に官能基 $Y^1$ の酸反応性の機能と透明性、低屈折率性、非粘着性、防汚性などに優れた性能を付与できる点で好ましく、式I-(2)-1、式I-(2)-2、式I-(2)-3、

式 I-(2)-4 に関して示した M3 用の単量体の具体例と同様のものが I-(3)-1 の重合体の M7 用としても同様に利用できる。

本発明の式 I-(3)、式 I-(3)-1～式 I-(3)-6 の重合体において酸解離性または酸分解性の官能基 Y<sup>1</sup> は、前述の式 I-(1)、式 I-(2) で記載のものと同様のものが好ましく利用でき、同様なものが好ましく例示できる。

任意成分である構造単位 A3 は、構造単位 M6、M7 と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、たとえば前述の式 I-(2)、式 I-(2a) などに関して説明した構造単位 M4、M5、さらには前述の式 I-(2) や式 I-(2a) などに関して説明した構造単位 A2 と同様な構造単位が利用できる。

式 I-(3)、式 I-(3)-1～式 I-(3)-6 の重合体の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で 1000～1000000 の範囲から選択できるが、好ましくは、3000～700000、さらにに好ましくは 5000～500000 程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは 300000 以下、特に好ましくは 200000 以下である。

本発明の式 I-(3) の重合体の具体的な構造単位 M6、M7、A3 の組み合わせは、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、融点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できる。

通常、M7 側で酸解離性または酸分解性の機能（つまり

分解の前後で機能や性状が変化する機能)をもたせ、M7の分解後の官能基とM6の官能基で分解後の重合体に機能を付与し、M6さらに要すればA3でその他の機能、性状をコントロールする。これらの機能、性状のバランスは、M6、M7、A3のそれぞれの種類、存在比率などを選択して調整するものである。

これら式I-(3)、式I-(3)-1~式I-(3)-6の環状含フッ素重合体は構造的には嵩高く、自由体積が大きく、フッ素含有率も高いため、

- ・ガラス転移点が高く機械的物性が良好、
- ・耐熱性が良好、
- ・広い波長範囲で透明性が高い、
- ・低屈折率、
- ・撥水性、非粘着・防汚性に優れる

などの特徴があり好ましい。それに加えて、官能基Y<sup>1</sup>の酸と反応する機能や酸との反応後に、含フッ素重合体が

- ・アルカリ水溶液への親和性、溶解性の付与、
- ・溶剤可溶性、親水性等の付与、
- ・基材などへの密着性、接着性の付与、
- ・架橋性の付与

などの機能を獲得できるため好ましく、反射防止剤や光ファイバーなどの光学材料、レジストやベリクル、層間絶縁膜材料などの半導体関連材料、コーティング材、気体(特に酸素)選択透過性材料、電子・電気部品(成形材料)、防湿処理材などに利用できる。

たとえば、光学用途(POFなど)、半導体関連用途(レジスト、層間絶縁膜など)を狙いとして透明、低屈折率のポリマーを目的とする場合、M6、M7、A3を含めたポ

リマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましい。こうして得られた含フッ素重合体は耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、低屈折率であるためプラスチック光ファイバーなどの光学用途、レジストや層間絶縁膜などの半導体関連用途などに利用できる。特に、本発明の式I-(3)の重合体は総じて、真空紫外域の透明性が高いことを見出した。そのため、レジスト、ペリクルなどの半導体・液晶用途、反射防止剤などの光学材料用途、などに有用である。

本発明の式I-(3)、式I-(3)-1～式I-(3)-6の重合体において、M6、M7、A3の比率は用途、目的とする機能、官能基Y<sup>1</sup>の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば、酸との反応後、アルカリ可溶性とするためには、構造単位M7が5～99モル%、好ましくは10～99モル%、特に好ましくは20～99モル%存在し、構造単位M6とA3の合計が1～95モル%、好ましくは1～90モル%、特に好ましくは1～80モル%存在することが好ましい。

また、上記環状構造の優れた特徴を発揮させるためには、構造単位M6が30～99モル%、好ましくは40～99モル%、特に好ましくは60～99モル%存在し、構造単位M7とA3の合計が1～70モル%、好ましくは1～60モル%、特に好ましくは1～40モル%存在することが好ましい。

本発明の式I-(1)、式I-(2)および式I-(3)の重合体はいずれも酸解離性または酸分離性の官能基Y<sup>1</sup>を有す



ることが特徴である。含フッ素重合体にこれら官能基を導入する方法としては、あらゆる方法が利用可能であるが、一般には、

①官能基  $Y^1$  を有する単量体を予め合成し重合して得る方法、

②一旦、他の官能基を有する重合体を合成しその重合体に高分子反応により官能基変換し官能基  $Y^1$  を導入する方法

などが採用できる。

たとえば、②の方法として、一旦、OH基を有する含フッ素重合体（たとえば、M4とM5からなる重合体）を作製した後、トルエンスルホン酸類などの酸の存在下、エチルビニルエーテル、ジヒドロピランなどのビニルエーテル類を反応させて酸分解性の官能基（ケタール類）を導入する方法；1,2-ジオールを有する含フッ素重合体にケトン類を反応させて、酸分解性の官能基（環状のアセタール化合物）を得る方法などが採用できる。

本発明の式I-(1)、式I-(2)、式I-(3)にそれぞれ記載の新規な含フッ素重合体は、それぞれ構成単位に相当する官能基  $Y^1$  を有するエチレン性単量体（M1、M3、M7）、エチレン性単量体（M2、M4、M5）、環構造を形成する環状モノマーまたはジエン化合物（M6）を、公知の種々の方法で（共）重合することで得られる。重合方法はラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。すな

わち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明 I の第 2 は、化学増幅型フォトレジストに用いるに適した含フッ素ベースポリマー用材料に関するものである。

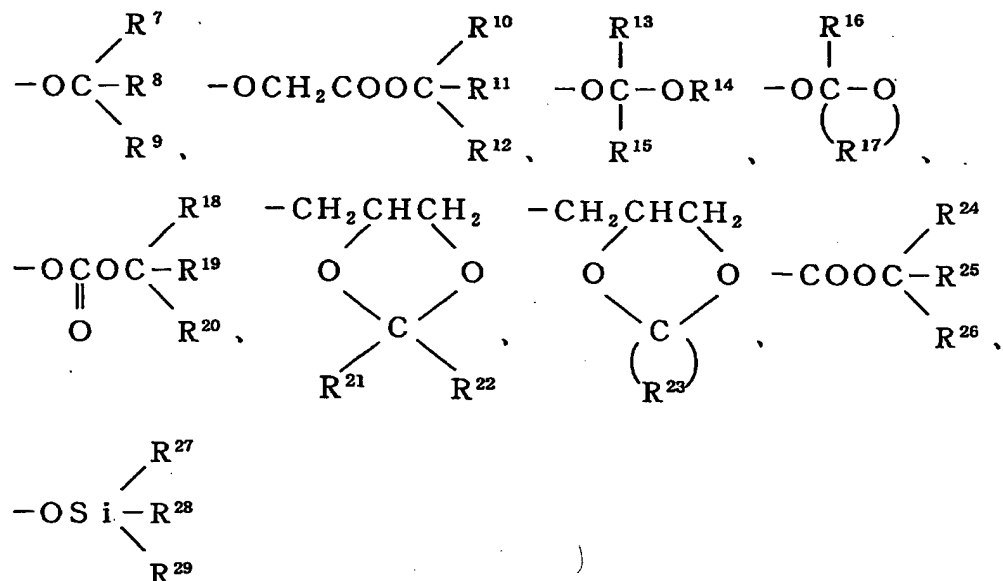
本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料は酸反応性基  $Y^2$  を有する含フッ素ポリマーからなる。酸反応性基  $Y^2$  とは詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

① 酸解離性または酸分解性の官能基：

酸解離性または酸分解性の官能基は、酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により、アルカリ系の現像液に可溶化させることができる官能基である。

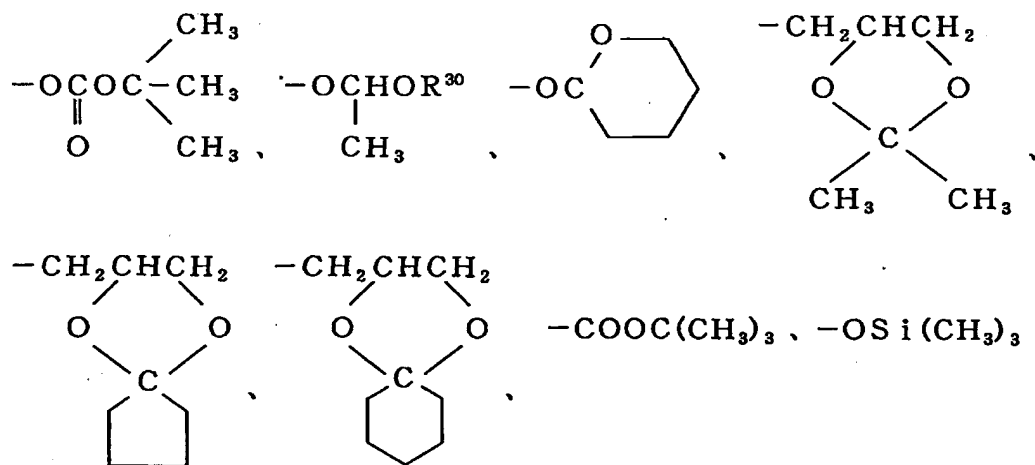
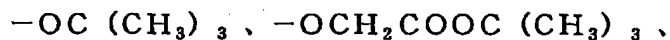
具体的には、酸またはカチオンの作用により  $-OH$  基、 $-COOH$  基、 $-SO_3H$  基などに変化する能力をもち、その結果含フッ素重合体自体がアルカリに溶解するものである。

それによってポジ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。酸解離性または酸分解性の官能基は具体的には、前記式 I-(1) の M1 に関連して列挙した  $Y^1$ ：



(式中の符号は前記と同じ)

が好ましく利用でき、さらに具体的には



( $R^{30}$ は炭素数1~10のアルキル基)

などが好ましく例示される。

## ② 酸縮合反応性の官能基：

酸縮合反応性の官能基は、酸反応前はアルカリ（または溶剤）に可溶であるが酸の作用により、重合体自体を

アルカリ系の現像液（または後述の溶剤と同じ）に不溶化させることができる官能基である。

具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、いずれにしてもその結果、重合体自体はアルカリ（または溶剤）に不溶となるものである。

それによって、ネガ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。

酸縮合性の官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

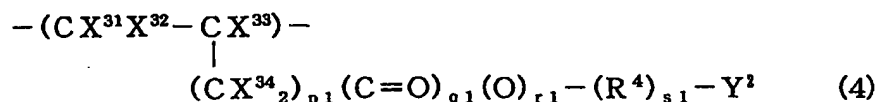
使用する場合、架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

たとえば、N-メチロール化メラミン、N-アルコキシメチル化メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などが好ましい具体例である。

本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料は前記酸反応性基を有するエチレン性単量体の構造単位を有するものが好ましい。

具体例としては、

(I)酸反応性基 $Y^2$ を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する式(4)：

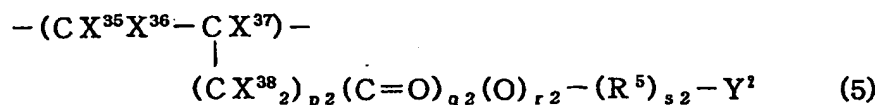


(式中、 $X^{31}$ 、 $X^{32}$ 、 $X^{34}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{33}$ はH、 $CH_3$ 、Cl、Fまたは $CF_3$ ； $Y^2$ は酸反応性の官能基； $R^4$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $p1$ は0～2； $q1$ は0または1； $r1$ は0または1； $s1$ は0または1の整数；ただし、 $s1$ が0または $R^4$ がフッ素原子を含まない場合、 $X^{31}$ 、 $X^{32}$ 、 $X^{34}$ の少なくとも1つがフッ素原子であるかまたは $X^{33}$ がFまたは $CF_3$ である)で表される構造単位を有するポリマーを含んでなる含フッ素ベースポリマー用材料(I)であってもよい。

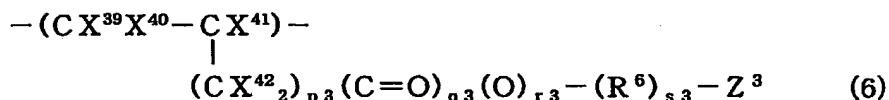
本発明の含フッ素ベースポリマー用材料(I)はフッ素含有率も高く設定もできる点で好ましく、真空紫外領域での透明性も高く、レジスト用途において好ましく利用できる。

さらに本発明の含フッ素ベースポリマー用材料(I)において $q1=0$ であるものが、特に真空紫外領域の光線の透過性が高く、 $F_2$ レーザー光を用いたパターン化プロセスに好ましく利用できる。

(II)酸反応性の官能基 $Y^2$ を有するエチレン性単量体に由来する式(5)：



(式中、 $X^{35}$ 、 $X^{36}$ 、 $X^{38}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{37}$ はH、 $CH_3$ 、Cl、Fまたは $CF_3$ ； $Y^2$ は酸反応性の官能基； $R^5$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $p_2$ は0～2； $q_2$ は0または1； $r_2$ は0または1の整数； $s_2$ は0または1の整数)で表される構造単位(a)、および  
式(6)：



(式中、 $X^{39}$ 、 $X^{40}$ 、 $X^{42}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{41}$ はH、 $CH_3$ 、Cl、Fまたは $CF_3$ ； $Z^3$ はH、FまたはCl； $R^6$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $p_3$ は0～2； $q_3$ は0または1； $r_3$ は0または1の整数； $s_3$ は0または1の整数；ただし、 $s_3$ が0または $R^6$ がフッ素原子を含まない場合、 $X^{39}$ 、 $X^{40}$ 、 $X^{42}$ 、 $Z^3$ の少なくとも1つがフッ素原子であるかまたは $X^{41}$ がFまたは $CF_3$ である)で表される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位(b)を有するポリマーを含んでなる含フッ素ベースポリマー用材料(II)であってもよい。

式(5)の官能基 $Y^2$ 有する構造単位(a)は、フッ素原子を有していても、有していなくてもよい。

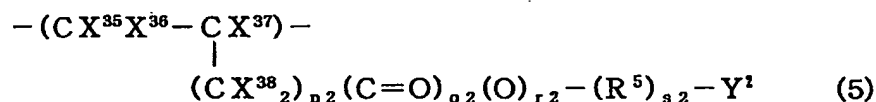
この含フッ素ベースポリマー用材料(II)は、式(6)の構

造単位(b)を選択することによって含フッ素ベースポリマー材料の物性(T<sub>g</sub>や機械的物性)をコントロールできること、フッ素含有率をコントロールできること、現像液への溶解性や膨潤性などをコントロールできることなどの効果が得られるので好ましく、レジスト材料としては、真空紫外領域での透明性が高く、高解像度化、高感度化などが可能である点が好ましく、さらには低コスト化も可能である。

さらに本発明の含フッ素ベースポリマー用材料(II)においてq<sub>2</sub>=0または／およびq<sub>3</sub>=0であるものが、特に真空紫外領域の光線の透過性が高く、F<sub>2</sub>レーザー光を用いたパターン化プロセスに好ましく利用できる。

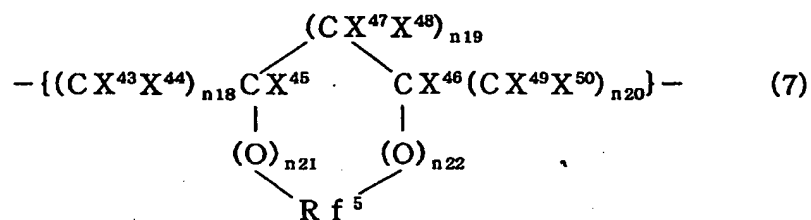
(III)式(5)に示す酸反応性の官能基Y<sup>2</sup>を有するエチレン性単量体の構造単位(a)と式(7)に示す含フッ素脂肪族環状の構造単位(b)を有する含フッ素ポリマー。

式(5)：



(式中、X<sup>35</sup>、X<sup>36</sup>、X<sup>38</sup>は同じかまたは異なりHまたはF；X<sup>37</sup>はH、CH<sub>3</sub>、Cl、FまたはCF<sub>3</sub>；Y<sup>2</sup>は酸反応性の官能基；R<sup>5</sup>は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基；p<sub>2</sub>は0～2；q<sub>2</sub>は0または1；r<sub>2</sub>は0または1の整数；s<sub>2</sub>は0または1の整数)で表される含フッ素エチレン性単量体に由来するの構造単位(a)、および

式(7)：



(式中、 $X^{43}$ 、 $X^{44}$ 、 $X^{47}$ 、 $X^{48}$ 、 $X^{49}$ 、 $X^{50}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{45}$ 、 $X^{46}$ は同じかまたは異なりH、F、Clまたは $\text{CF}_3$ ； $\text{Rf}^5$ は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数1～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $n19$ は0～3の整数； $n18$ 、 $n20$ 、 $n21$ 、 $n22$ は同じかまたは異なり0または1の整数)で表される含フッ素脂肪族環状構造単位(c)を有するポリマーを含んでなる含フッ素ベースポリマー用材料(III)であってもよい。

この含フッ素ベースポリマー用材料(III)においても、式(5)の官能基 $Y^2$ を有する構造単位はフッ素原子を有していても、有していなくてもよい。

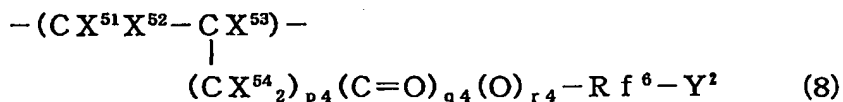
この含フッ素ベースポリマー用材料(III)は脂肪族環状の構造単位(c)により、嵩高く、自由体積が大きく、 $T_g$ を高く設定でき、機械的物性も良好であるため好ましい。またフッ素含有率が同じであっても、真空紫外領域も含め透明性を高くすることができると好ましい。その結果、レジスト用として用いた場合、真空紫外領域での透明性が高く、高解像度、高感度化が可能であるため好ましい。

さらに本発明の含フッ素ベースポリマー用材料(III)において $q2=0$ であるものが、特に真空紫外領域の光線の透過性が高く、 $F_2$ レーザー光を用いたパターン化プロセ



スに好ましく利用できる。

これらのフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料(II)および(III)において、なかでも酸反応性基 $Y^2$ を有する式(5)の構造単位(a)は含フッ素エチレン性単量体の構造単位であるのが好ましく、具体的には式(8):



(式中、 $X^{51}$ 、 $X^{52}$ 、 $X^{54}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{53}$ はH、 $CH_3$ 、Cl、Fまたは $CF_3$ ； $Y^2$ は酸反応性の官能基； $Rf^6$ は炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $p4$ は0~2； $q4$ は0または1； $r4$ は0または1の整数)で表される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位であることが好ましい。

それによって、含フッ素ベースポリマー用材料のフッ素含有率をさらに向上させることができ、特に真空紫外領域の光線の透過性をより高くでき、好ましい。

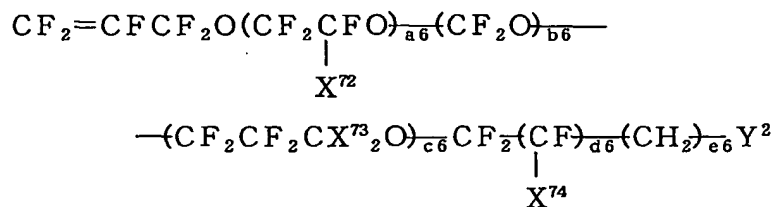
さらに、なかでも $q4=0$ であるものが、特に真空紫外領域の光線の透過性が高く、 $F_2$ レーザー光を用いたパターン化プロセスに好ましく利用できる。

酸反応性の官能基としては、前記 $Y^1$ または前記酸縮合性基があげられる。

本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料(I)、(II)、(III)において、酸反応性基 $Y^2$ を有する構造単位(式(4)、(5))において、フッ素原子を含むもので好ましい具体例としては、つぎのものがあげら

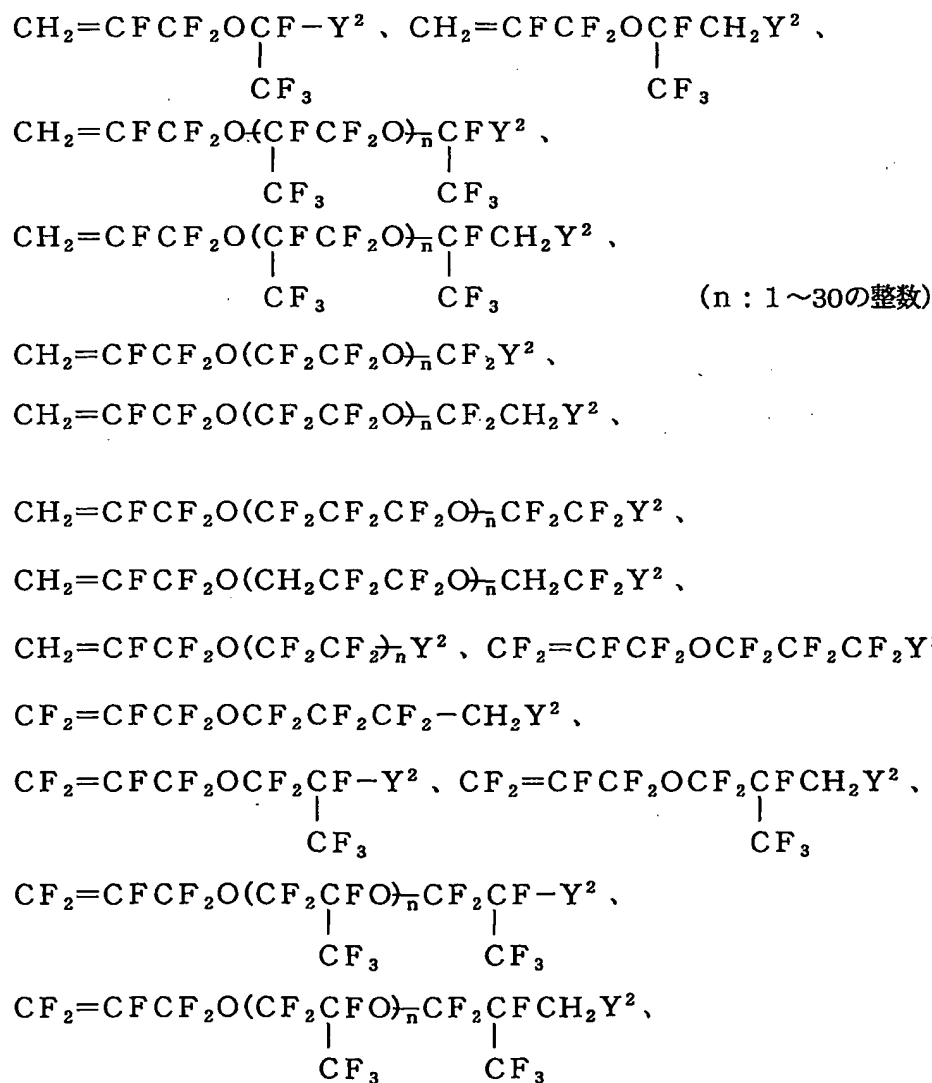


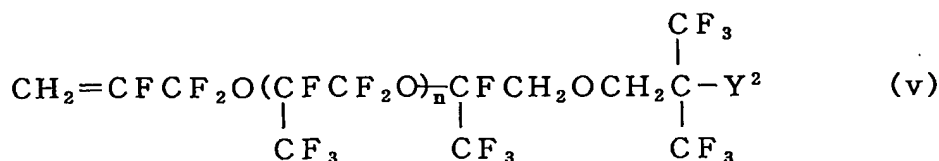
(a5+b5+c5:0~30、d5:0~2、e5:0~5、X<sup>69</sup>:FまたはCF<sub>3</sub>、X<sup>70</sup>、X<sup>72</sup>:HまたはF、  
X<sup>71</sup>:H、FまたはCF<sub>3</sub>。ただし、X<sup>71</sup>、X<sup>72</sup>がHの場合、a5+b5+c5+d5+e5が0でない)、



(a6+b6+c6:0~30、d6:0~2、e6:0~5、X<sup>72</sup>、X<sup>74</sup>:FまたはCF<sub>3</sub>、X<sup>73</sup>:HまたはF)、

さらに具体的には、

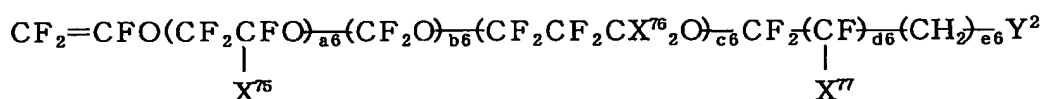
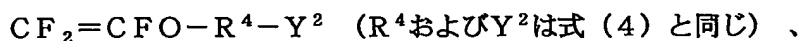




などが例示できる。

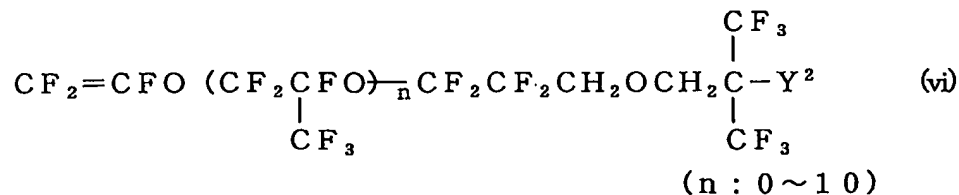
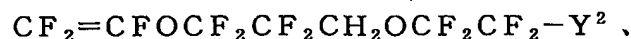
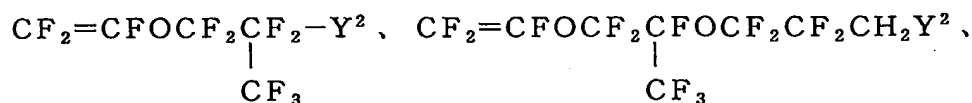
③ 含フッ素ビニルエーテル系単量体の構造単位：

具体的には、



( $a6+b6+c6:0\sim30$ ,  $d6:0\sim2$ ,  $e6:0\sim5$ ,  $\text{X}^{76}:\text{F}$ または $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^{77}:\text{H}$ または $\text{F}$ )、

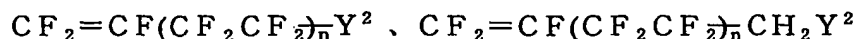
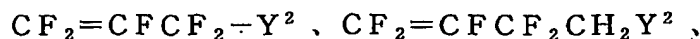
さらに具体的には、



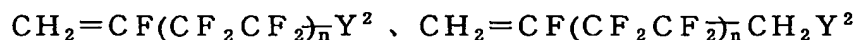
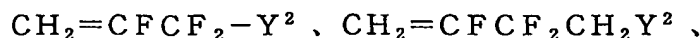
などがあげられる。

上記具体例のうち式(v)、(vi)は文献、特許に未記載の化合物であり、これらを用いた重合体も同様に文献、特許未記載の化合物である。

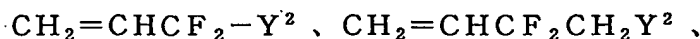
④ その他、含フッ素ビニル化合物：



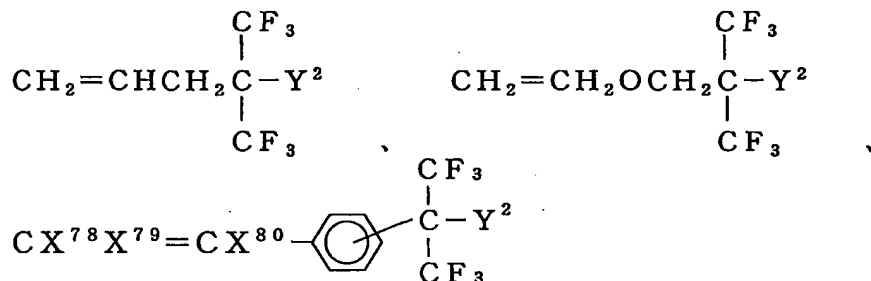
(n : 1~10)



(n : 1~10)



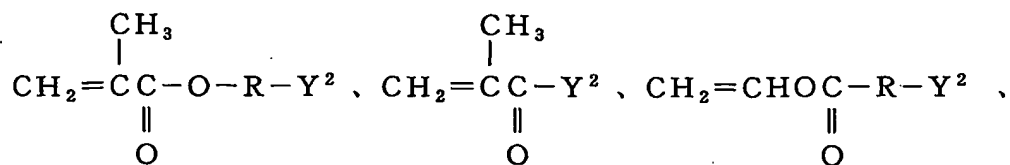
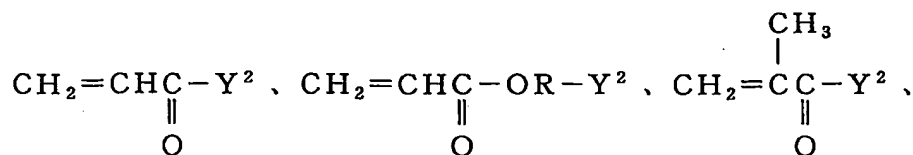
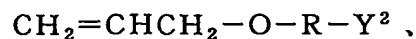
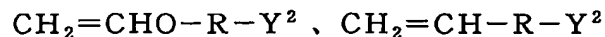
(n : 1~10, n' : 1~5),



(X<sup>78</sup>、X<sup>79</sup>、X<sup>80</sup>はHまたはF)

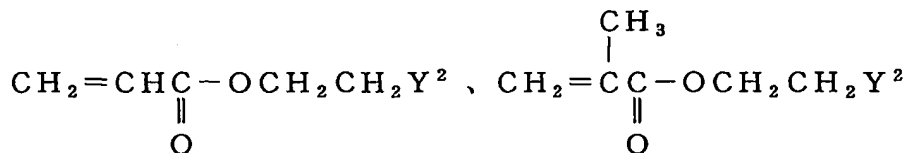
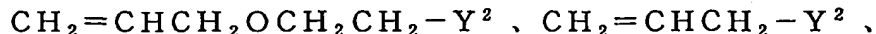
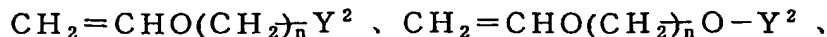
などがあげられる。

本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料(II)、(III)において、酸反応性基Y<sup>2</sup>を有する構造単位(式(4)、(5))を与える単量体はフッ素原子を含まないものであってもよく、具体的には、



(Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基)

より具体的には、



(nは1~10)

などがあげられる。

本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料において、酸反応性基 $\text{Y}^2$ を有する単量体とそれ以外の単量体とを共重合して含フッ素ベースポリマー用材料を得る場合、共重合成分としては前述の酸反応性基 $\text{Y}^2$ を有する単量体と共重合可能なものであれば特に限定されないが、好ましくは、式(6)に相当するエチレン性単量体、式(7)記載の環状の構造単位を形成できる単量体(環状モノマーやジエンモノマーなど)が好ましく、具体的には

① 前述の式I-(1)、式I-(1)-1、式I-(1)-2で示したアクリル系含フッ素重合体の構造単位M2に相当する単量体が好ましく、前述のM2の具体例で示したものと同様な含フッ素アクリル単量体が、同様に好ましく利用できる。

② 前述の式I-(2)、式I-(2a)、式I-(2)-1、式I-(2)-2、式I-(2)-3、式I-(2)-4、式I-(2a)-5、式I-(2a)-6、式I-(2a)-7で示した構造単位M4、M5に相当する単量体が好ましく、前述のM4、M5の具体例で示したものと同様なエチレン性単量体が、同様に好ましく利用できる。

③ 式I-(3)、式I-(3)-1~式I-(3)-6で示した構造単

位 M6 に相当する単量体、特に M6 の構造単位を形成できる環状単量体やジエン系単量体が好ましく、前述の M6 の具体例で示したものと同様な単量体が、同様に好ましく利用できる。

④ 式 I-(1) における構造単位 A1 に相当する単量体の具体例や、式 I-(2) における構造単位 A2 に相当する単量体の具体例で示したものと同様の単量体が、同様に好ましく利用できる。

本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料において、酸反応性基  $Y^2$  を有する単量体が含フッ素エチレン性単量体である場合の共重合成分として、真空紫外領域の透明性を低下させない範囲で、フッ素を含まない単量体を共重合してもよい。

具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アクリレート類、メタクリレート類、マレイン酸類、スチレン類、アリルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。

さらにこれらフッ素を含まない単量体は含フッ素ベースポリマー用材料に用いる酸反応性基を有する重合体の第3成分として、たとえばフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料(II)、(III)の第3成分の構造単位として当然に用いることができるものである。

これまでに例示の含フッ素ポリマー材料は、酸反応性の官能基  $Y^2$  の効果により、フォトレジスト用の材料として効果的に利用でき、さらに200nm以下の真空紫外領域の光線に対して透明性が良好（つまり吸収がない）であるため、今後微細加工に向かう、パターン化プロセスに

用いられる157nmの波長のF<sub>2</sub>レーザーに対する透明性が高いことから、テクノロジーノード0.1 $\mu$ mを生産性よくパターン化プロセスのレジスト用材料として利用できることにより好ましい。F<sub>2</sub>レジストのベースポリマー用材料として用いるためには、本発明の含フッ素ベースポリマー用材料は、157nm波長での分子吸光度係数が3.0 $\mu$ m<sup>-1</sup>以下であることが好ましく、さらには1.5 $\mu$ m<sup>-1</sup>以下であることが好ましく、さらには1.0 $\mu$ m<sup>-1</sup>以下であることが好ましい。

言いかえると、0.1 $\mu$ mの光路長（膜厚）での157nm波長の透過率が50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上の性能が要求されるが、本発明の含フッ素ポリマー材料を用いることにより、これらの性能を達成可能とする。

これらの透過性材料を用いることによって、F<sub>2</sub>レーザーでの単層レジストプロセスを可能とするものである。

本発明Iの第3は、酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマーをバインダーとして含有する化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

化学増幅型フォトレジストは樹脂（ポリマー）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（postexposure bake：PEB）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。

化学増幅型ポジ型レジストには樹脂成分がアルカリ可



溶性であり、かかる樹脂成分および酸発生剤に加えて、酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有し、それ自体ではアルカリ可溶性樹脂に対して溶解抑止能をもつが、酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性となる溶解抑止剤を含有するものと、樹脂成分が酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有しそれ自体ではアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカリ可溶性であり、この樹脂成分および酸発生剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

かかるネガ型フォトレジストにおいては、エネルギー線照射部で発生した酸がPEBによって拡散し、樹脂成分中の酸縮合性の官能基や架橋剤に作用し、そのエネルギー線照射部のバインダー樹脂を硬化させアルカリ不溶化しまたは難溶化させる。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、  
(A)酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー、  
(B)光酸発生剤、  
(C)溶剤

からなる組成物である。

つぎに、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー(A)について説明する。

酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー(A)における酸反応性官能基とは、前記と同様に酸解離性または酸分解性官能基と、酸で縮合反応を起こす(縮合反応性)の官能基のことを示し、含フッ素ポリマー(A)としてはつぎの3つのものが好ましく利用できる。

①酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーは、前述のポジ型フォトレジストに用いられる。酸解離性または酸分解性官能基は、前述の保護基とも呼ばれ、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体は、アルカリ不溶または難溶であるが、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により解離または分解し、含フッ素ポリマー(A)がアルカリ可溶と変化する機能を有するものであり、さらに含フッ素ポリマー(A)中の官能基の分解により発生した脱離基からも酸が発生し、さらに分解反応を促進させる効果を有するものである。

酸解離性または酸分解性官能基の具体例は、前述のフォトレジストに用いる含フッ素ポリマーの部分で説明したものが同様に好ましく利用できる。

②酸により縮合反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、ネガ型フォトレジストに用いられる。酸による縮合反応性の官能基は、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により縮合・重縮合反応または転位反応を起こすものであって、それによって自己架橋反応、分子内転位反応、架橋剤を含む組成物により架橋剤との架橋反応などが起こり、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体、現像液(アルカリまたは溶剤)に可溶であったものが、不溶または難溶化させる機能を有するものである。酸により縮合反応性の官能基の具体例は、 $-OH$ 、

—COOH、—CN、—SO<sub>3</sub>H、エポキシ基などから選ばれるものが好ましい。

またさらに本発明の縮合反応性の官能基は、酸との反応前、それ自体アルカリや溶剤などの現像液に対して可溶化する機能を付与できるもの（例、—COOH、—SO<sub>3</sub>H、—OHなど）がなかでも好ましいが、酸により縮合反応（架橋反応）して現像液に不溶化する機能のみ（—CN、エポキシ基など）を有するものであってもよい。この場合現像液に対して可溶化する機能を有する他の官能基と組み合わせ使用したり、含フッ素ポリマーの骨格自体を現像液に可溶化できる構造とすることでネガ型フォトレジストとして利用できる。

なかでも特に酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、酸との反応前にはアルカリ可溶性のポリマーであることが好ましく、現像液に溶剤（特に可燃性溶剤）を用いず水系での現像プロセス（溶解プロセス）が可能となり、安全性、環境面で有利となる。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー(A)は上記酸解離性または酸分解性、または酸縮合性の官能基を有するもので、フッ素原子を有するもの、特に炭素—フッ素結合を有するものから広く選択できる。一般的には、  
(IV)酸反応性の官能基を有するエチレン性含フッ素重合体、

(V)酸反応性の官能基を有し、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体

のなかから選ばれることが好ましい。

(V)の環構造を主鎖に有する含フッ素重合体は、なか

でも

(V-1) 酸反応性の官能基を有し、主鎖に含フッ素脂肪族環を有する含フッ素重合体

であることが透明性の面で好ましい。

一方、酸反応性官能基の含フッ素ポリマーへの導入は、酸反応性官能基を有するエチレン性単量体の構造単位として導入することが好ましく、一般に酸反応性官能基を有するエチレン性単量体の重合(ホモ重合または共重合)や、他の官能基を有するエチレン性単量体の構造単位を有する含フッ素ポリマーなどに高分子反応などにより酸反応性官能基に変換する方法などにより導入できる。

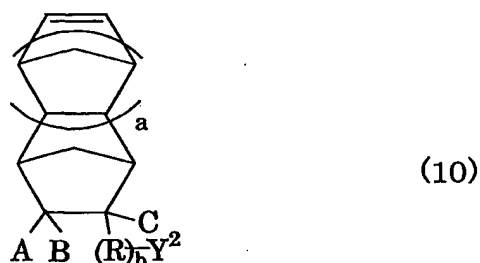
なかでも、酸反応性官能基を有するエチレン性単量体の構造単位は、含フッ素エチレン性単量体の構造単位であることが透明性などの面で好ましい。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における、酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー(A)は、前述の新規な含フッ素ポリマーやフォトレジストに用いる含フッ素ポリマー材料と同様のものがそれぞれ好ましく用いられる。具体的には前述の(I)、(II)、(III)の含フッ素ベースポリマー材料が好ましく、含フッ素ポリマー(A)を構成する単量体単位も前述の含フッ素ベースポリマー材料の例示と同様のものが好ましく使用できる。

またさらに、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、含フッ素ポリマー(A)としては、酸反応性の官能基 $Y^2$ を有するつぎに示す式(10)または式(11)の新規含フッ素脂環式単量体の繰返し単位を有する含フッ素ポリマーであってもよく、これらを用いることによってポジ型またはネガ型のフォトレジストに対応でき、透

明性に優れたフォトレジスト組成物が得られるだけでなく、エッチング耐性にも優れたフォトレジスト組成物となり得る点で好ましい。

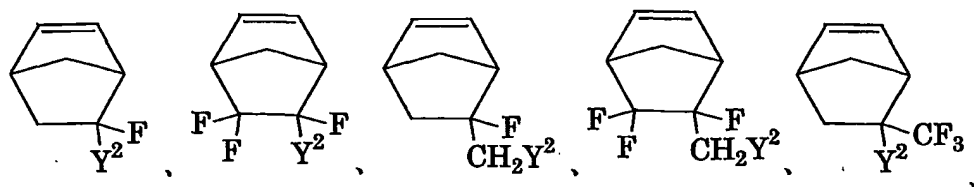
式(10)の新規含フッ素脂環式単量体としては、

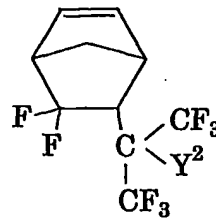
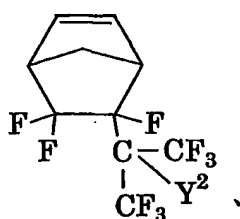
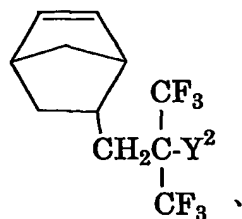
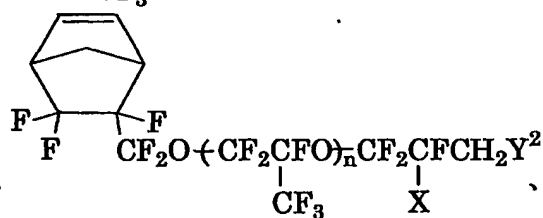
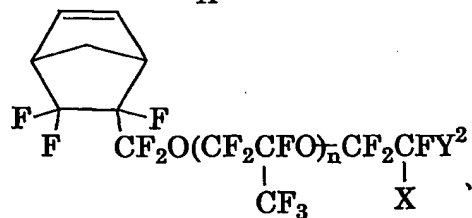
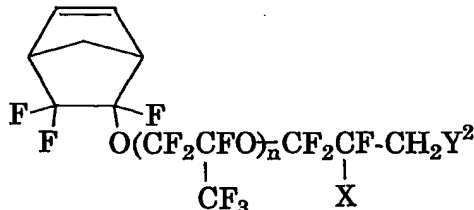
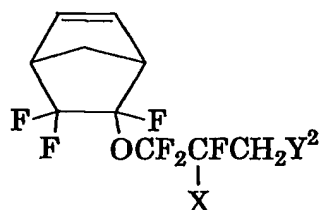
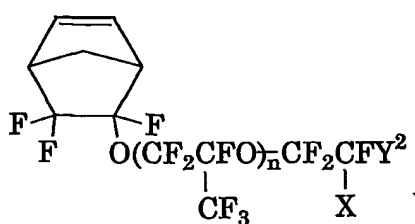
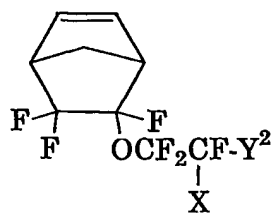
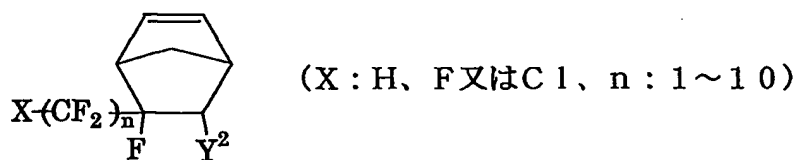
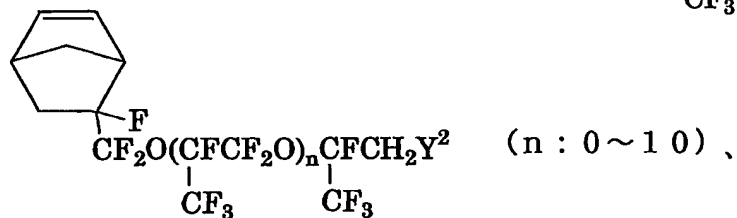
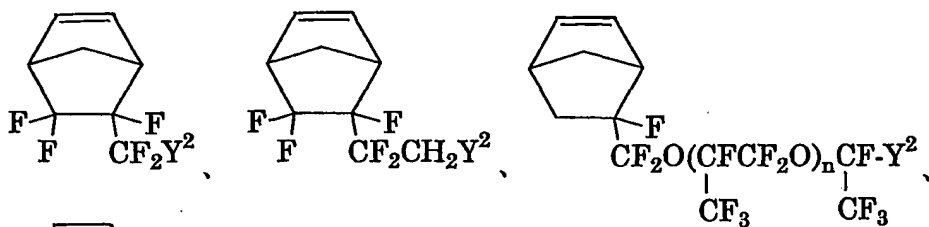


(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で表わされる含フッ素単量体があげられる。

これらのなかでも、A、B、Cのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA~Cにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキレン基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

具体的には、

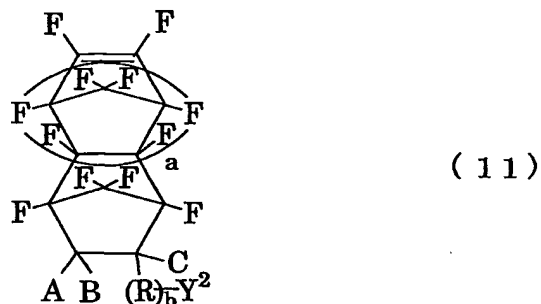




( $n: 0 \sim 10$ ,  $\text{X}: \text{F}$ または $\text{CF}_3$ )

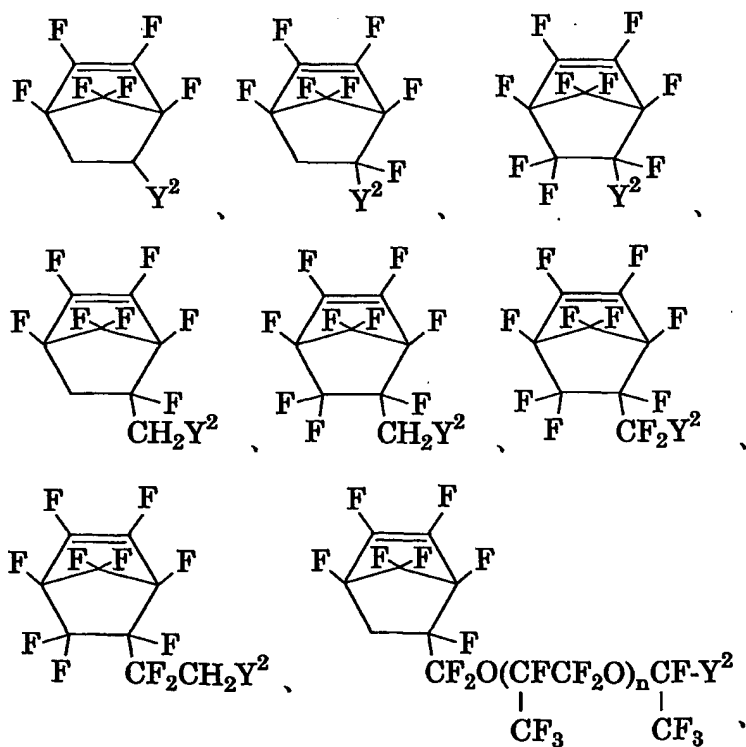
などがあげられる。

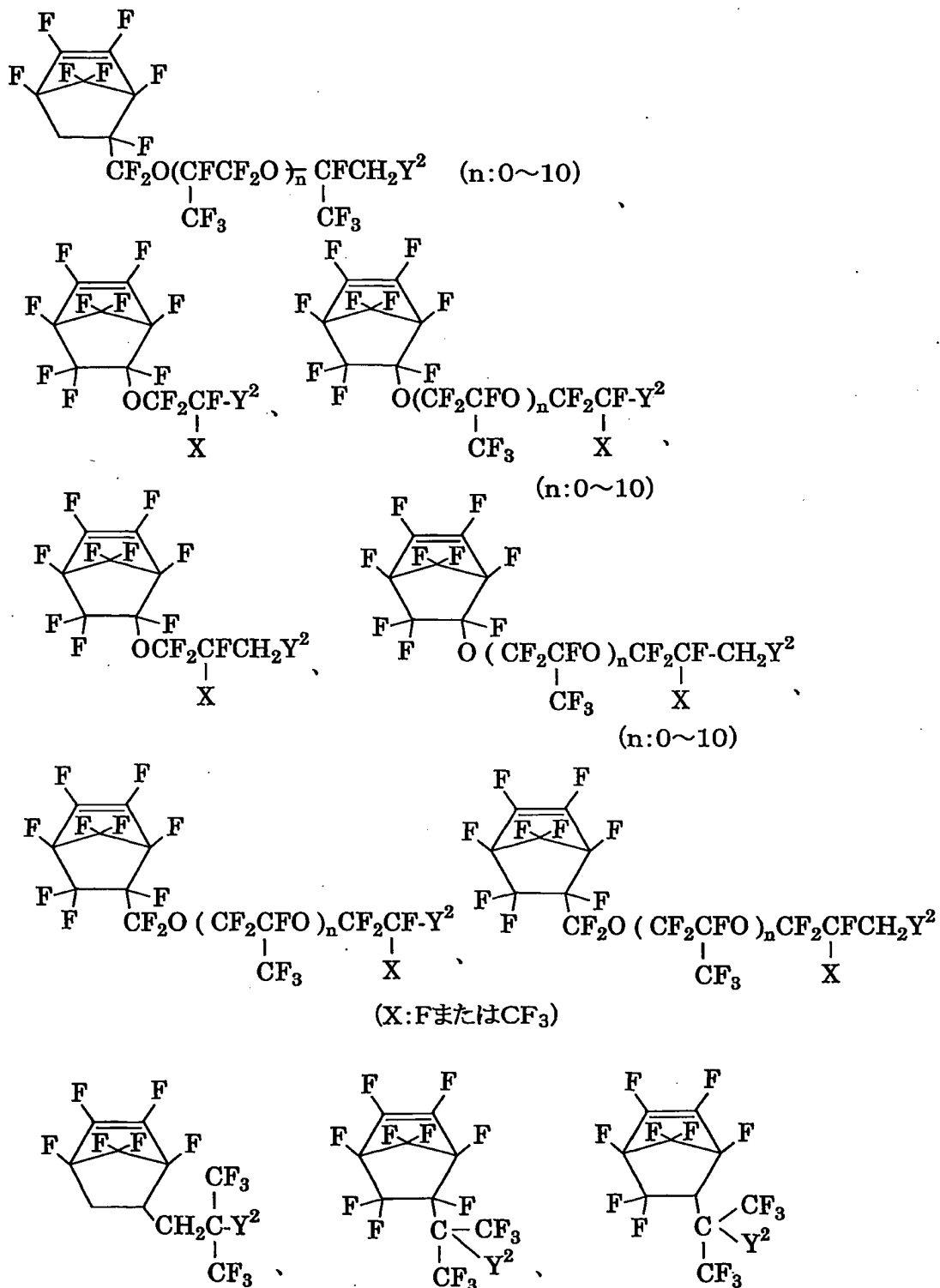
または、式(11)の新規含フッ素脂環式単量体としては、



(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基である)で表わされる含フッ素単量体があげられる。

具体的には、





などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。



これらの酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体の繰返し単位を有する含フッ素ポリマーとしては、つぎのようなポリマーがあげられる。

①式(10)の含フッ素脂環式単量体とエチレン性単量体からなる共重合体。

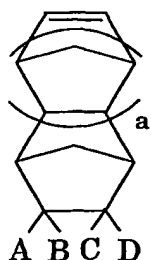
共重合成分であるエチレン性単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニルなどのエチレン系単量体；アクリル系単量体；メタクリル系単量体；アリル系単量体；アリルエーテル系単量体；スチレン系単量体などがあげられる。

②式(10)の含フッ素脂環式単量体と含フッ素エチレン性単量体からなる共重合体。

共重合成分である含フッ素エチレン性単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CF}_2=\text{CFRf}$  ( $\text{Rf}$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレンなどが好ましくあげられ、特に透明性を付与できる点で好ましい。

③式(10)および／または式(11)の含フッ素脂環式単量体の開環重合物および／またはその開環重合物を水素付加した重合体。

④式(10)および／または式(11)の含フッ素脂環式単量体と式(12)：

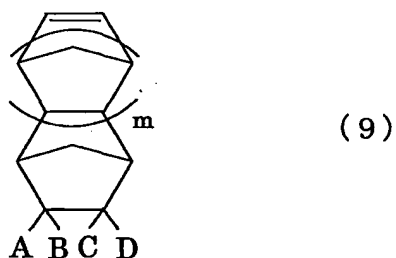


(12)

(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、aは0または1～3の整数)で示される脂環式単量体との開環共重合体および/またはその開環共重合体を水素付加した共重合体。

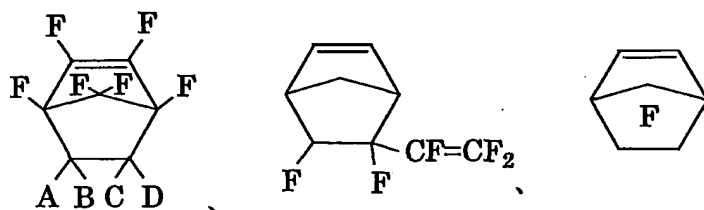
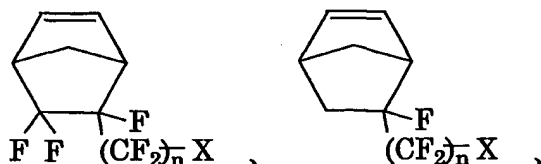
また、本発明のフォトレジスト組成物において用いる含フッ素ポリマー(A)としては、前述の含フッ素脂環式単量体の繰返し単位を含む含フッ素ポリマー以外に、酸反応性の官能基を含まない含フッ素脂環式単量体と酸反応性官能基を有する単量体、たとえば共重合可能な酸反応性基を有する脂環式単量体や酸反応性基を有するエチレン性単量体とからなる共重合体であってもよい。

酸反応性基を含まない含フッ素脂環式単量体としては、式(9)：



(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、mは0～3の整数。ただし、A～Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

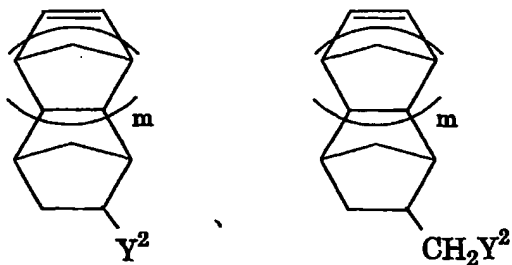
具体的には、



(A、B、C、DはH、F、炭素数1～10のアルキル基または含フッ素アルキル基)  
( $n:1\sim10$ 、 $\text{X:H、F、Cl}$ )

などが具体的にあげられる。

酸反応性基を有する脂環式単量体としては、前述の式(10)および式(11)の単量体であってもよいし、さらにはフッ素原子を含まない



などの単量体であってもよい。

これらの脂環式単量体の混合物を開環重合した共重合体および／またはその開環共重合体を水素付加した共重合体などが含フッ素ポリマーの好ましい例示である。

共重合可能な酸反応性基を有するエチレン性単量体としては、酸反応性基 $Y^2$ を有するアクリル系単量体、メタクリル系単量体、スチレン系単量体などが好ましくあげられる。

本発明Iの化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。たとえば有機ハロゲン化合物、スルホン酸エステル、オニウム塩、ジアソニウム塩、ジスルホン化合物等の公知の化合物、およびこれらの混合物があげられる。具体的には、たとえばトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリブロモメチル)-6-p-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロアルキル基含有s-トリアジン誘導体、1, 2, 3, 4-テトラブロモブタン、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素類、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素類、ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、ビス(トリブロモメチル)ベンゼンなどのハロアルキル基含有ベンゼン誘導体、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン等のハロアルキル基含有スルホン化合物類、2, 3-ジブロモスルホランなどのハロゲン含有スルホラン化合物類、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレー

トなどのハロアルキル基含有イソシアヌレート類、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネ-ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス（p-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステルなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス（フェニルス

ルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニル  
スルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスル  
ホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-  
(2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シク  
ロヘキシルスルホニル- (3-メトキシフェニルスルホニ  
ル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-  
メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペ  
ンチルスルホニル- (2-メトキシフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-メトキ  
シフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチル  
スルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-フルオロフェ  
ニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホ  
ニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、  
シクロヘキシルスルホニル- (4-フルオロフェニルスル  
ホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2  
-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロ  
ペンチルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-フルオ  
ロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシル  
スルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメ  
タン、シクロヘキシルスルホニル- (3-クロロフェニル  
スルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル  
- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シク  
ロペンチルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-クロロ  
フェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルス  
ルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタ

ン、シクロヘキシルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾ

メタン、シクロペンチルスルホニル - (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル - (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル - (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル - (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル - (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、*o*-ニトロベンジル - *p*-トルエンスルホネートなどの *o*-ニトロベンジルエステル類、N, N' - ジ (フェニルスル



ホニル) ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などがあげられる。

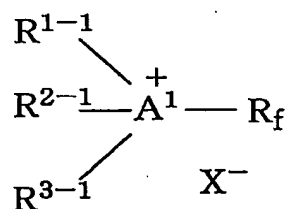
光酸発生剤としては、発生する酸がスルホン酸、スルフェン酸、スルフィン酸のいずれかである化合物が好ましい。具体的には、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネートなどのオニウムのスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼンなどのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-フルオロフェニルスル

ホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (4-トリフルオロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (3-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (2-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル- (3-トリフルオロメトキシフェニル

スルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル  
- (4-トリフルオロメトキシフェニルスルホニル) ジア  
ゾメタン、シクロヘキシルスルホニル - (2, 4, 6-トリ  
メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘ  
キシルスルホニル - (2, 3, 4-トリメチルフェニルス  
ルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル -  
(2, 4, 6-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメ  
タン、シクロヘキシルスルホニル - (2, 3, 4-トリエ  
チルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチ  
ルスルホニル - (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホ  
ニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル - (2,  
3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、  
シクロペンチルスルホニル - (2, 4, 6-トリエチルフ  
ェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスル  
ホニル - (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2-メトキシフェ  
ニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル -  
(3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェ  
ニルスルホニル - (4-メトキシフェニルスルホニル) ジ  
アゾメタン、ビス(2-メトキシフェニルスルホニル) ジ  
アゾメタン、ビス(3-メトキシフェニルスルホニル) ジ  
アゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル) ジ  
アゾメタン、フェニルスルホニル - (2, 4, 6-トリメ  
チルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスル  
ホニル - (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン、フェニルスルホニル - (2, 4, 6-トリ  
エチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルス  
ルホニル - (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル)

ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル- (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2, 4-ジメチルフェニルスルホニル- (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (3-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、フェニルスルホニル- (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類などがあげられるが、特にスルホンアジド類が好ましい。

さらに上記例示に加えて、フッ素原子を含有するオニウム塩型の光酸発生剤も利用でき、たとえば式：



(式中、 $\text{A}^1$  はヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

$\text{A}^1$  がヨウ素の場合は、 $\text{R}^{2-1}$  および  $\text{R}^{3-1}$  は存在せず、 $\text{R}^{1-1}$  は炭素数 1~15 のアルキル基または炭素数 6~15 のアリール基であり；

$\text{A}^1$  が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、 $\text{R}^{3-1}$  は存在せず、 $\text{R}^{1-1}$  および  $\text{R}^{2-1}$  はそれぞれ独立して、炭素数 1~15 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 2~30 のジアルキルアミノ基、炭素数 7~35 のアルキルアリールアミノ基または炭素数 12~40 のジアリールアミノ基であり、 $\text{R}^{1-1}$  と  $\text{R}^{2-1}$  は互いに結合して環を形成していても

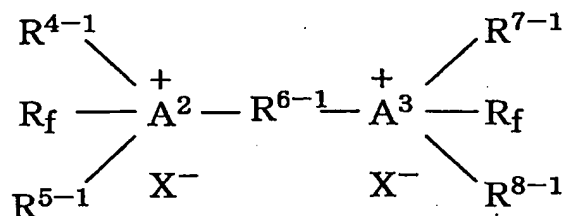
よい；

$A^1$  が窒素またはリンの場合は、 $R^{1-1}$ 、 $R^{2-1}$  および  $R^{3-1}$  はそれぞれ独立して、炭素数 1~15 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 2~30 のジアルキルアミノ基、炭素数 7~35 のアルキルアリールアミノ基または炭素数 12~40 のジアリールアミノ基であり、 $R^{1-1}$  と  $R^{2-1}$  と  $R^{3-1}$  はそれぞれ互いに結合して 1 つ以上の環を形成してもよく、または  $R^{3-1}$  は存在せず、 $R^{1-1}$  と  $R^{2-1}$  が結合して  $A^1$  を含む芳香族環を形成してもよい；

ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリールアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい；  
 $R_f$  は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数 1~15 のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

$X^-$  はブレンステッド酸の共役塩基である) で表されるフルオロアルキルオニウム塩

または式：



(式中、 $A^2$  および  $A^3$  は同じかまたは異なり、いずれもヨウ素、硫黄、セレン、テルル、窒素またはリンから選ばれる元素であり；

$A^2$  または  $A^3$  がヨウ素の場合は、 $R^{4-1}$ 、 $R^{5-1}$ 、 $R^{7-1}$  および  $R^{8-1}$  は存在せず；

$A^2$  または  $A^3$  が硫黄、セレンまたはテルルの場合は、 $R^{5-1}$  および  $R^{8-1}$  は存在せず、 $R^{4-1}$  および  $R^{7-1}$  はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり；

$A^2$  または  $A^3$  が窒素またはリンの場合は、 $R^{4-1}$ 、 $R^{5-1}$ 、 $R^{7-1}$  および  $R^{8-1}$  はそれぞれ独立して、炭素数1～15のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数2～30のジアルキルアミノ基、炭素数7～35のアルキルアリールアミノ基または炭素数12～40のジアリールアミノ基であり、 $R^{4-1}$  と  $R^{5-1}$ 、または  $R^{7-1}$  と  $R^{8-1}$  はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい；

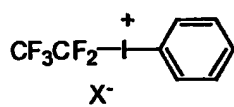
ただし、前記アルキル基、ジアルキルアミノ基のアルキル基およびアルキルアリールアミノ基のアルキル基は、アリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよく、前記アリール基、アルキルアリールアミノ基のアリール基およびジアリー

ルアミノ基のアリール基は、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシル基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミド基、シアノ基、アルカノイル基、アロイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基またはアシルオキシ基で置換されていてもよい； $R^{6-1}$ はアリール基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子またはケイ素原子で置換されていてもよく分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1~15のアルキレン基；

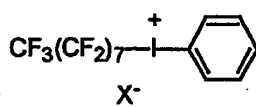
$R_f$ は分岐していてもよく環を形成していてもよい炭素数1~15のペルフルオロアルキル基または該ペルフルオロアルキル基のフッ素の一部が水素で置換されたものであり；

$X^-$ はブレンステッド酸の共役塩基である）で表されるフルオロアルキルオニウム塩型などが好ましくあげられる。

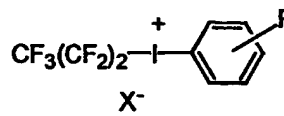
具体例としては、中心元素がヨウ素であるフルオロアルキルオニウム塩：



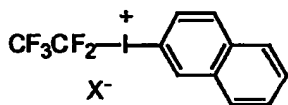
(I-1)



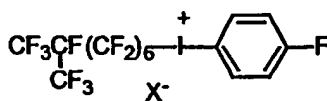
(I-2)



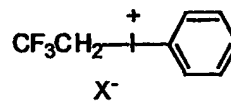
(I-3)



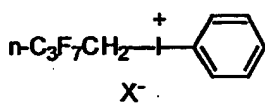
(I-4)



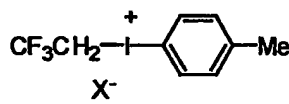
(I-5)



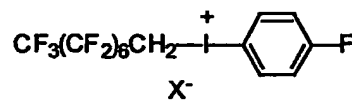
(I-6)



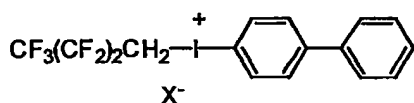
(I-7)



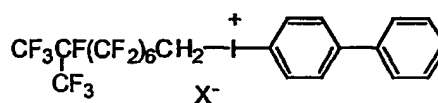
(I-8)



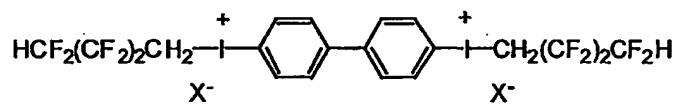
(I-9)



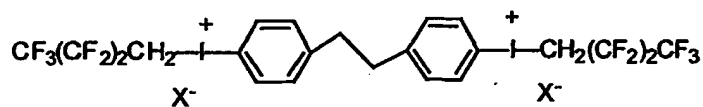
(I-10)



(I-11)



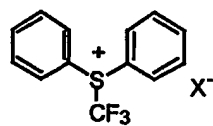
(I-12)



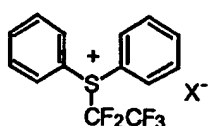
(I-13)

中心元素が硫黄であるフルオロアルキルオニウム塩：

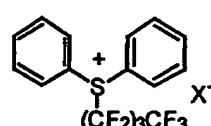




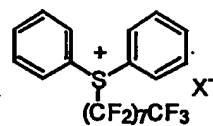
(S-1)



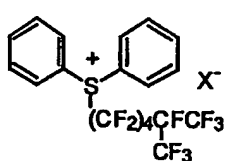
(S-2)



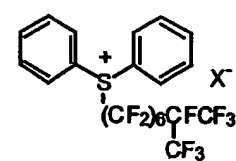
(S-3)



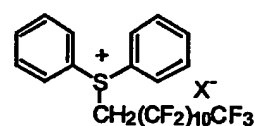
(S-4)



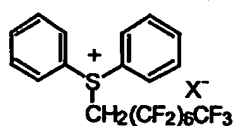
(S-5)



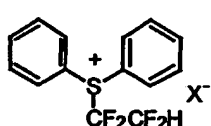
(S-6)



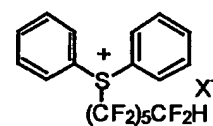
(S-7)



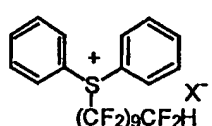
(S-8)



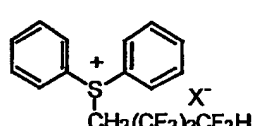
(S-9)



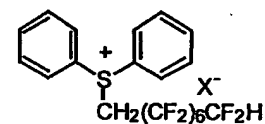
(S-10)



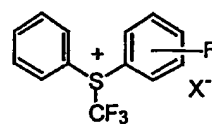
(S-11)



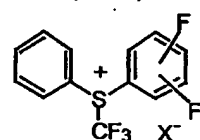
(S-12)



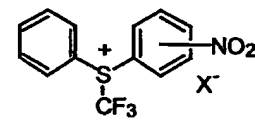
(S-13)



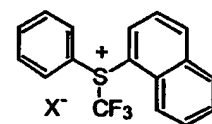
(S-14)



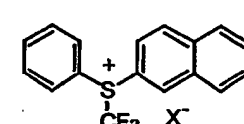
(S-15)



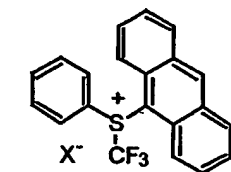
(S-16)



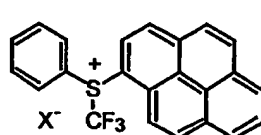
(S-17)



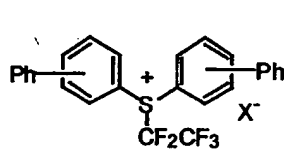
(S-18)



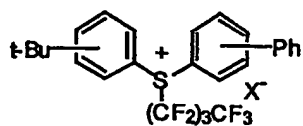
(S-19)



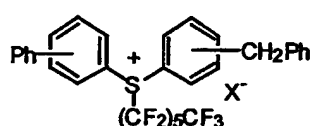
(S-20)



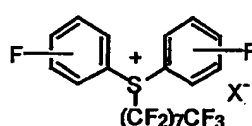
(S-21)



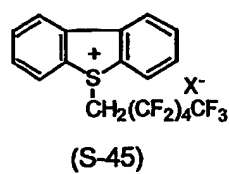
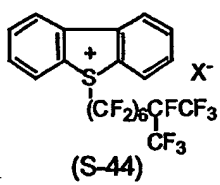
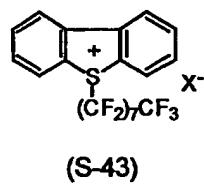
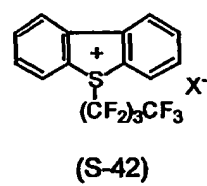
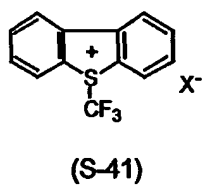
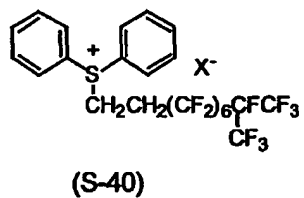
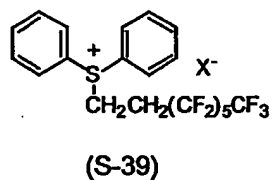
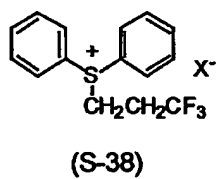
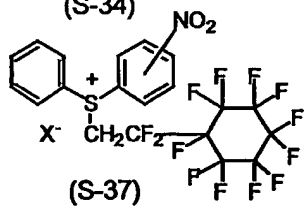
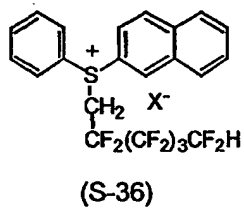
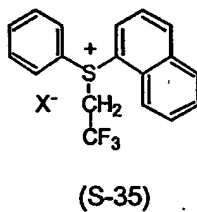
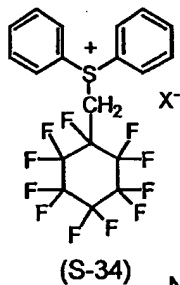
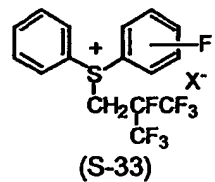
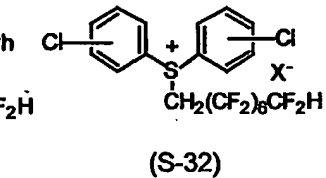
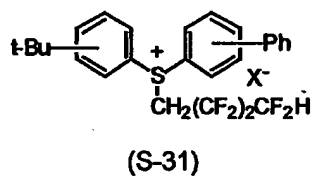
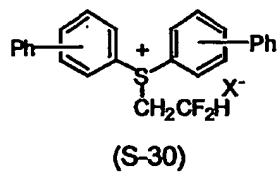
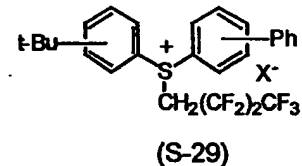
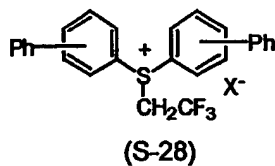
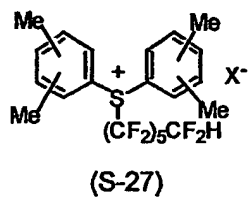
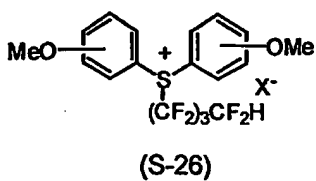
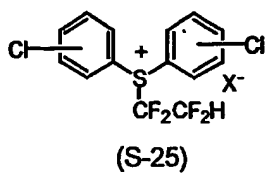
(S-22)

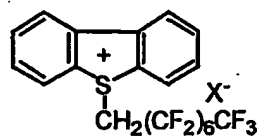


(S-23)

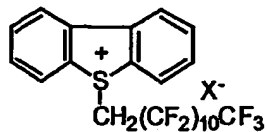


(S-24)

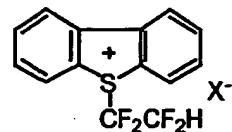




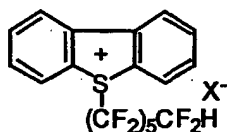
(S-46)



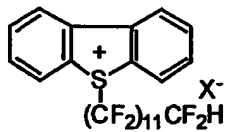
(S-47)



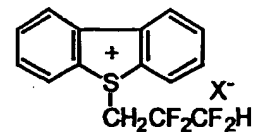
(S-48)



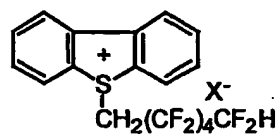
(S-49)



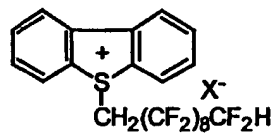
(S-50)



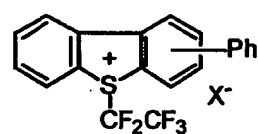
(S-51)



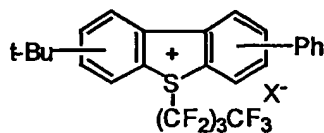
(S-52)



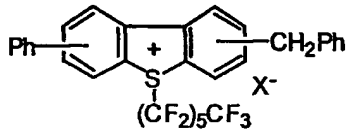
(S-53)



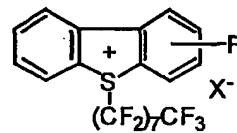
(S-54)



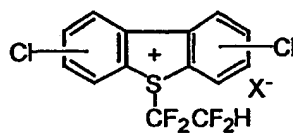
(S-55)



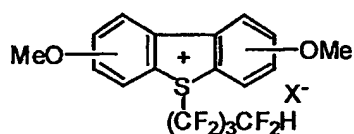
(S-56)



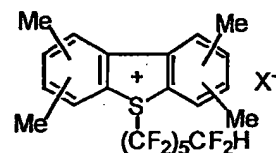
(S-57)



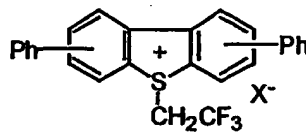
(S-58)



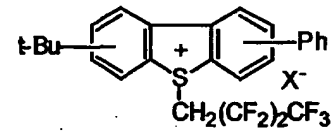
(S-59)



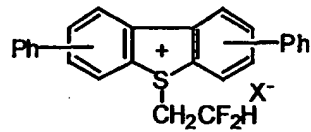
(S-60)



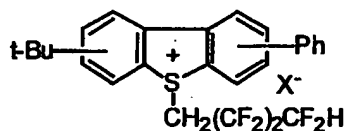
(S-61)



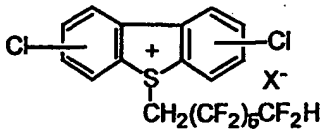
(S-62)



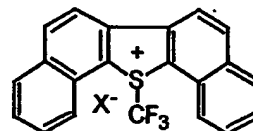
(S-63)



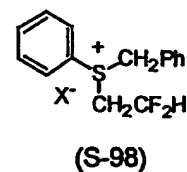
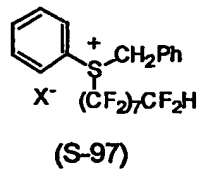
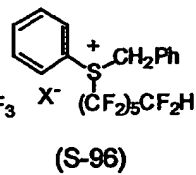
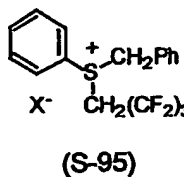
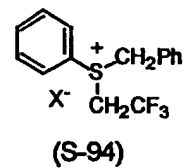
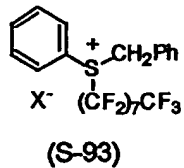
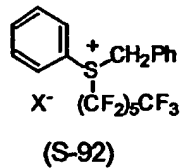
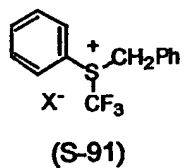
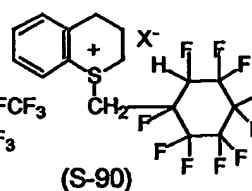
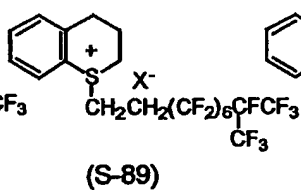
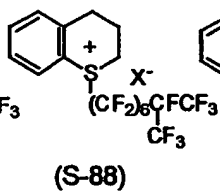
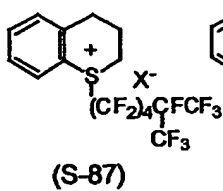
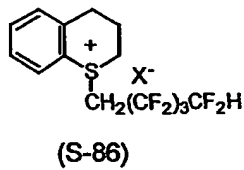
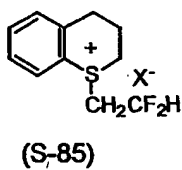
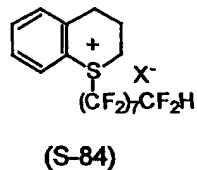
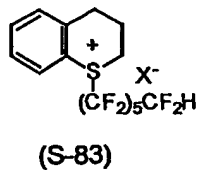
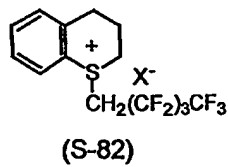
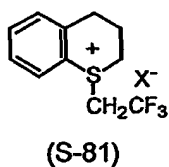
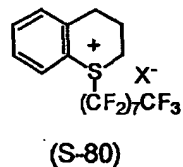
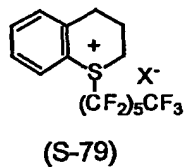
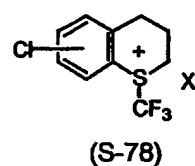
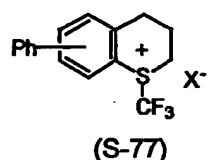
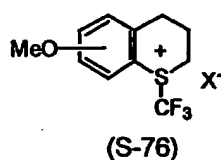
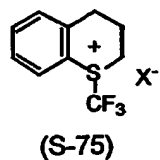
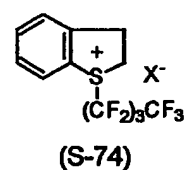
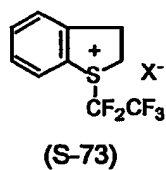
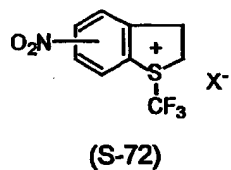
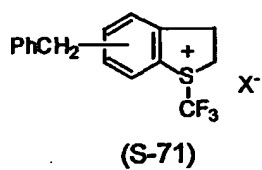
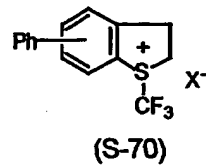
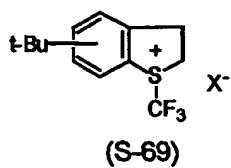
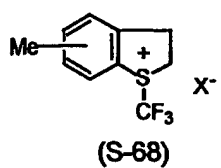
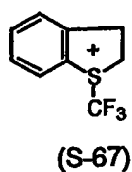
(S-64)

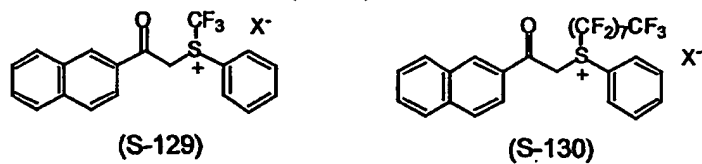
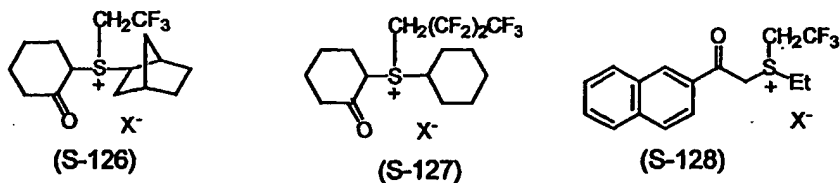
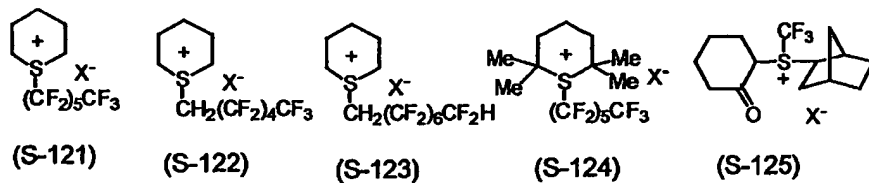
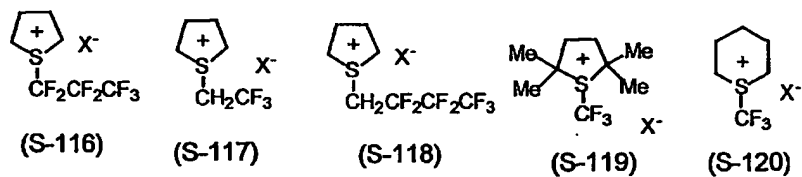
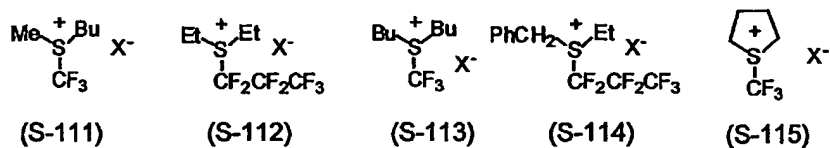
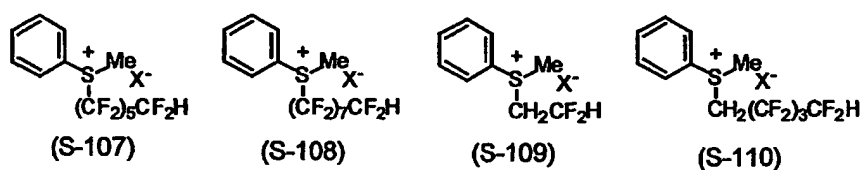
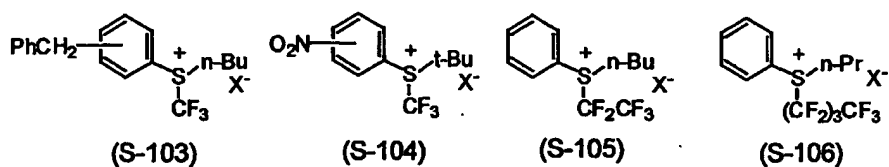
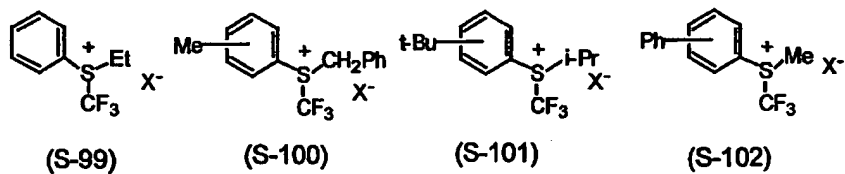


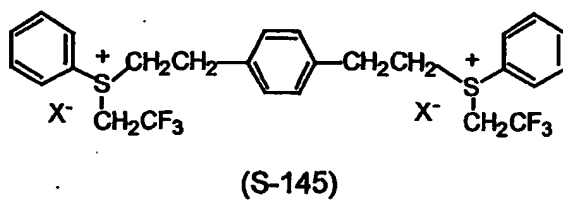
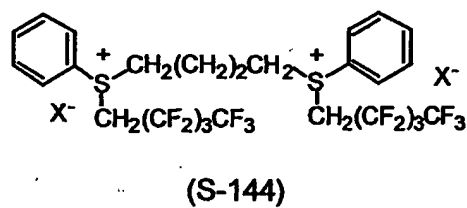
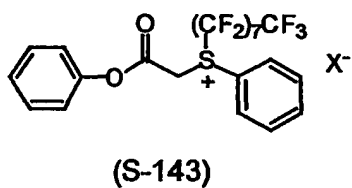
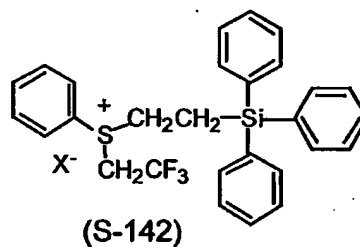
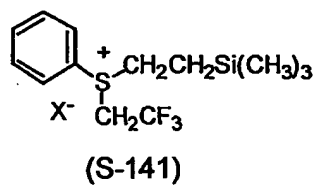
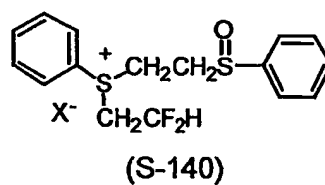
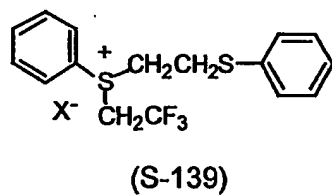
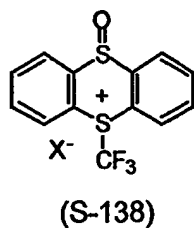
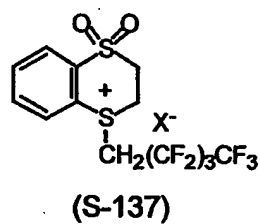
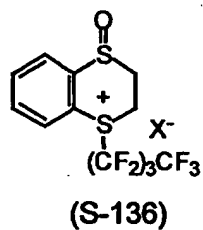
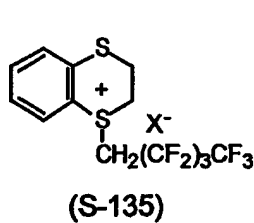
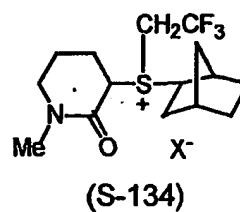
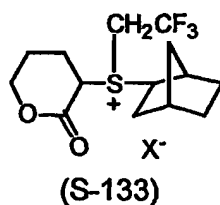
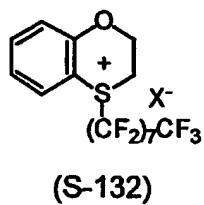
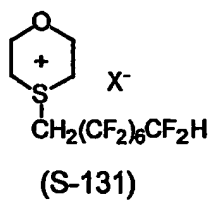
(S-65)



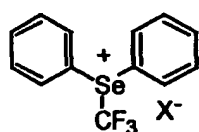
(S-66)



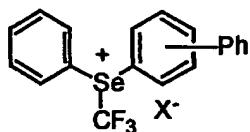




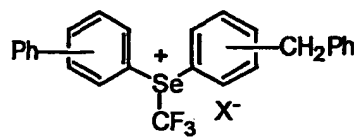
中心元素がセレンであるフルオロアルキルオニウム塩：



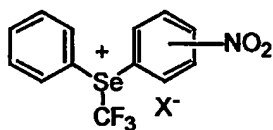
(Se-1)



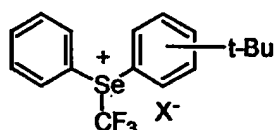
(Se-2)



(Se-3)



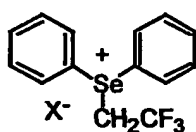
(Se-4)



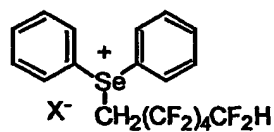
(Se-5)



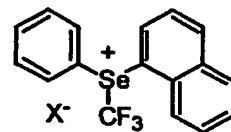
(Se-6)



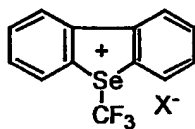
(Se-7)



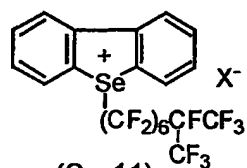
(Se-8)



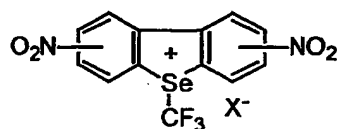
(Se-9)



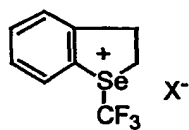
(Se-10)



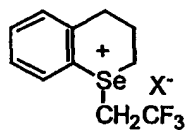
(Se-11)



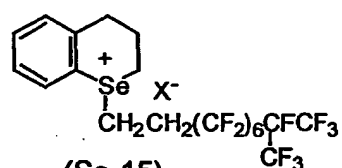
(Se-12)



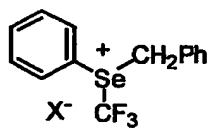
(Se-13)



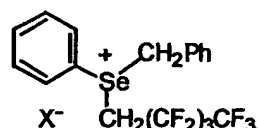
(Se-14)



(Se-15)



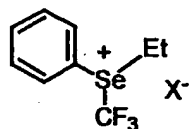
(Se-16)



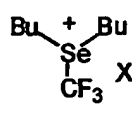
(Se-17)



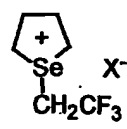
(Se-18)



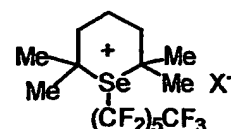
(Se-19)



(Se-20)

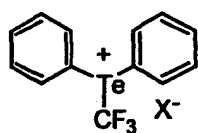


(Se-21)

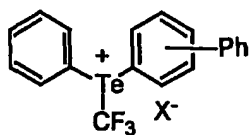


(Se-22)

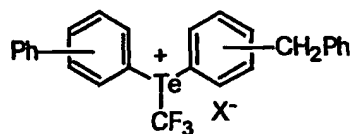
中心元素がテルルであるフルオロアルキルオニウム塩：



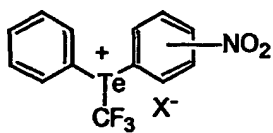
(Te-1)



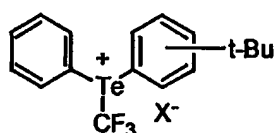
(Te-2)



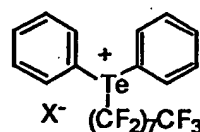
(Te-3)



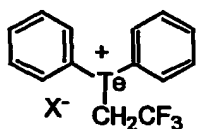
(Te-4)



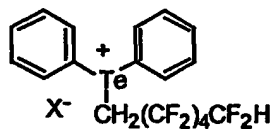
(Te-5)



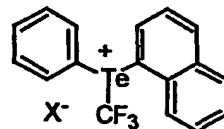
(Te-6)



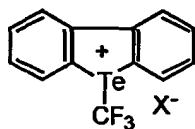
(Te-7)



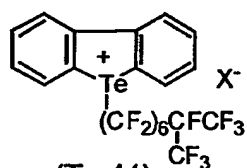
(Te-8)



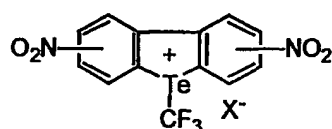
(Te-9)



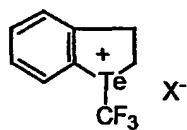
(Te-10)



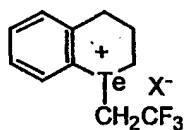
(Te-11)



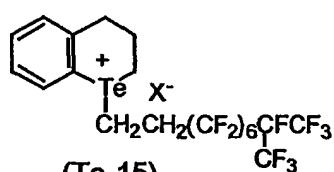
(Te-12)



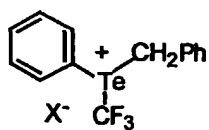
(Te-13)



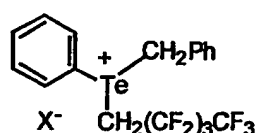
**(Te-14)**



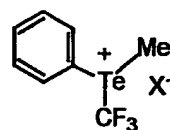
(Te-15)



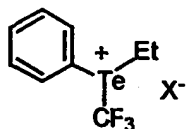
(Te-16)



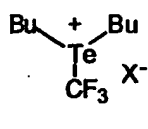
(Te-17)



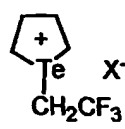
**(Te-18)**



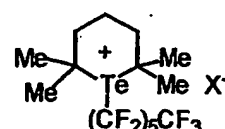
**(Te-19)**



(Te-20)



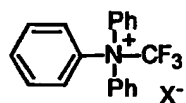
(Te-21)



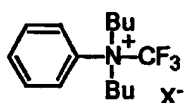
(Te-22)

中心元素が窒素であるフルオロアルキルオニウム塩：

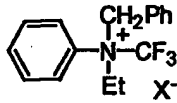




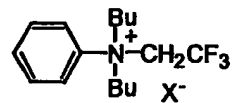
(N-1)



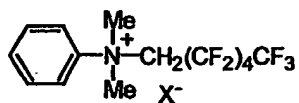
(N-2)



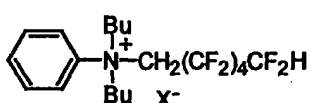
(N-3)



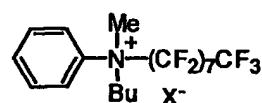
(N-4)



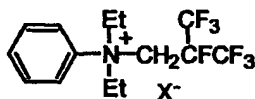
(N-5)



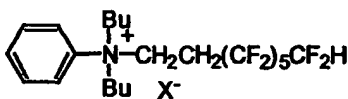
(N-6)



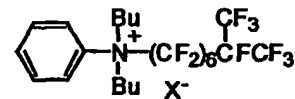
(N-7)



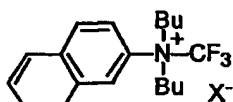
(N-8)



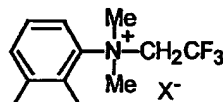
(N-9)



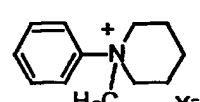
(N-10)



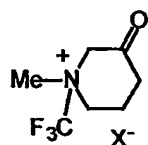
(N-11)



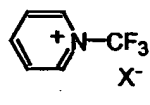
(N-12)



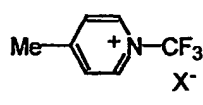
(N-13)



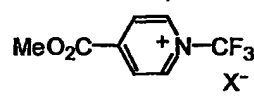
(N-14)



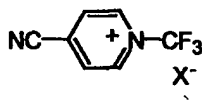
(N-15)



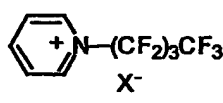
(N-16)



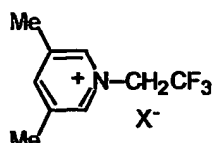
(N-17)



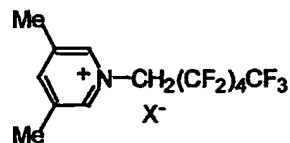
(N-18)



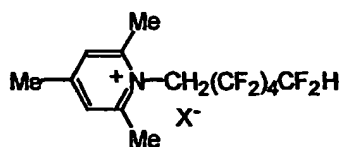
(N-19)



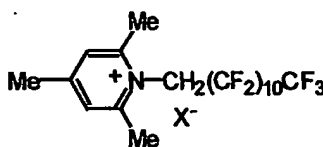
(N-20)



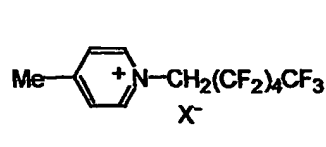
(N-21)



(N-22)

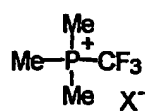


(N-23)

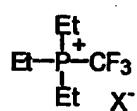


(N-24)

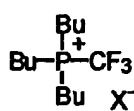
中心元素がリンであるフルオロアルキルオニウム塩：



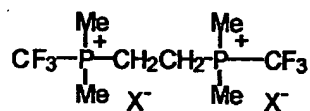
(P-1)



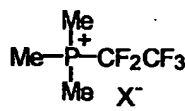
(P-2)



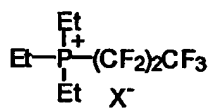
(P-3)



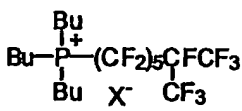
(P-4)



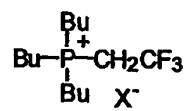
(P-5)



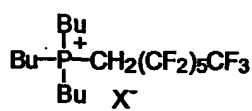
(P-6)



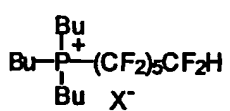
(P-7)



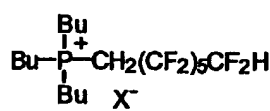
(P-8)



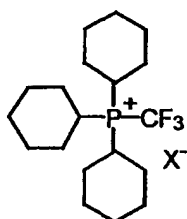
(P-9)



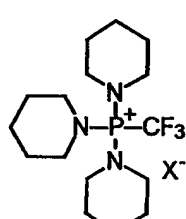
(P-10)



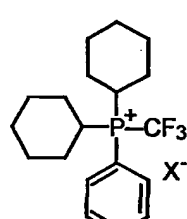
(P-11)



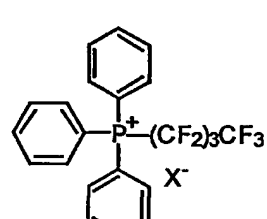
(P-12)



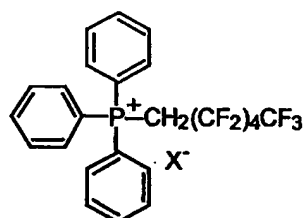
(P-13)



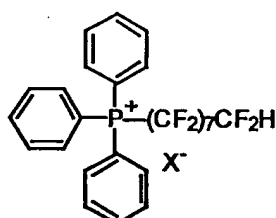
(P-14)



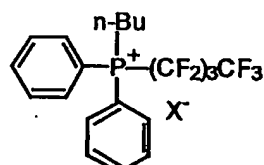
(P-15)



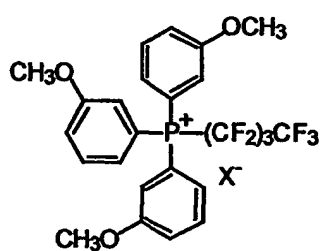
(P-16)



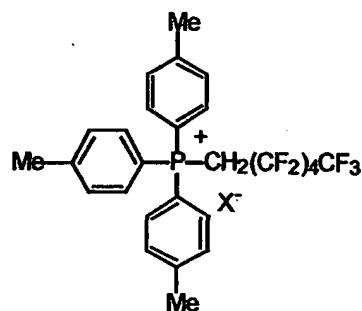
(P-17)



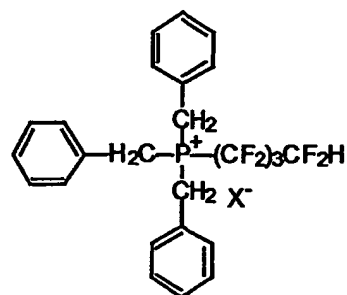
(P-18)



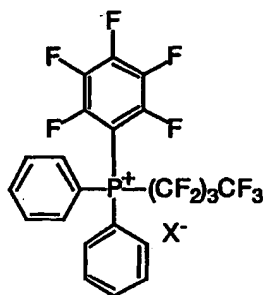
(P-19)



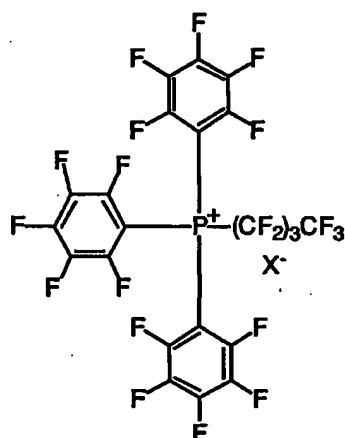
(P-20)



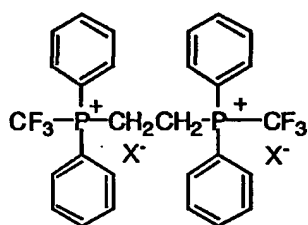
(P-21)



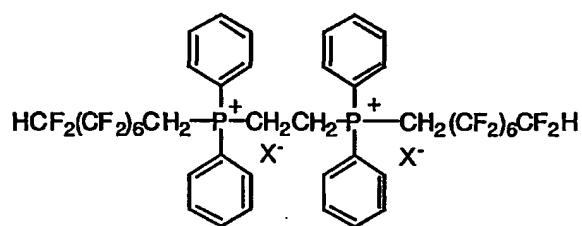
(P-22)



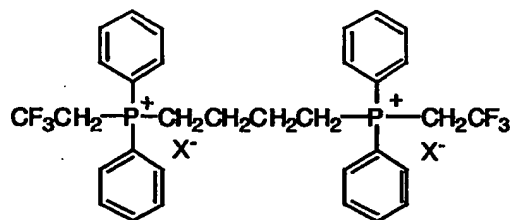
(P-23)



(P-24)



(P-25)



(P-26)

これらの例示のフルオロアルキルオニウム塩における X- は、ブレンステッド酸の共役塩基である。ブレンステッド酸としては、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペルフルオロペンタンスルホン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸、ペルフルオロオクタンスルホン

酸、ジフルオロメタンスルホン酸などのフルオロアルキルスルホン酸のほか、メタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、フルオロスルホン酸、クロロスルホン酸、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{HSbF}_6$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HSbCl}_5\text{F}$ 、 $\text{HSbCl}_6$ 、 $\text{HAsF}_6$ 、 $\text{HBCl}_3\text{F}$ 、 $\text{HAlCl}_4$ などがあげられるが、これに限定されるわけではない。特に、強酸であり、フッ化水素や塩化水素を発生しないという点から、フルオロアルキルスルホン酸が好ましい。

これら含フッ素アルキル基を有するオニウム塩は、それ自体真空紫外領域での透明性が高い点で好ましく、また一方では本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)との相溶性が良好となる点で好ましい。

本発明Iの化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤の含有量は、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)100重量部に対して0.1~30重量部が好ましく、さらには0.2~20重量部が好ましく、最も好ましくは0.5~10重量部である。

光酸発生剤の含有量が0.1重量部より少なくなると、感度が低くなり、30重量部より多く使用すると光酸発生剤の光を吸収する量が多くなり、光が基板まで十分に届かなくなつて、解像度が低下しやすくなる。

また本発明Iのフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

有機塩基の添加目的は、露光からPEBまでの間に光酸発生剤から発生した酸が移動してレジストパターンが寸

法変動を起こすのを防ぐためである。したがって、上記のごとき光酸発生剤から生じた酸を中和しうる化合物であれば、特に限定されないが、塩基として無機化合物を用いると、パターン形成後、レジストを除去した後に微量の残査が生じ、悪影響を与えることから、有機塩基が好ましい。有機塩基とは、含窒素化合物から選ばれる有機アミン化合物であり、具体的には、ピリミジン、2-アミノピリミジン、4-アミノピリミジン、5-アミノピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 5-ジアミノピリミジン、4, 5-ジアミノピリミジン、4, 6-ジアミノピリミジン、2, 4, 5-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、2-ヒドロキシピリミジン、4-ヒドロキシピリミジン、5-ヒドロキシピリミジン、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 5-ジヒドロキシピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2, 4, 5-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 6-トリヒドロキシピリミジン、4, 5, 6-トリヒドロキシピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-5-ヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジヒドロキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-アミノ-2, 6

ージメチルピリミジン、2-アミノ-4-メトキシピリミジン、2-アミノ-5-メトキシピリミジン、2-アミノ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-アミノ-2, 6-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-5-メトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5-ジメトキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 6-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5-ジメトキシピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 6-ジメトキシピリミジンなどのピリミジン化合物類、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2, 6-ジメチルピリジン等のピリジン化合物類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、ビス（2-ヒドロキシエチル）イミノトリス（ヒドロキシメチル）メタンなどの炭素数1以上4以下のヒドロキシアルキル基で置換されたアミン類、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などがあげられる。有機塩基としては、ピリミジン類、ピリジン類またはヒドロキシ基をもつアミン類が好ましく、特にヒドロキシ基をもつアミン類が好ましい。これらは単独で用いても2種以上を混合使用してもよい。本発明のフォルトジス

ト組成物における有機塩基の含有量は、光酸発生剤の含有量に対して、0.1~100モル%が好ましく、さらに好ましくは、1~50モル%である。0.1モル%より少ない場合は解像性が低く、100モル%よりも多い場合は、低感度になる傾向にある。

また、本発明Iの化学増幅型フォトレジスト組成物において、酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

使用する架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているもののなかから任意に選択して用いることができる。

たとえば、N-メチロール化メラミン、N-アルコキシメチロール化メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物などが好ましい具体例である。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上組合せて用いてもよい。なかでも該メラミン樹脂と尿素樹脂を組合せて用いるのが有利である。

本発明Iのフォトレジスト(特にネガ型)組成物における、架橋剤の含有割合は、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)100重量部に対して3~70重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~40重量部の範囲で選ばれるのがよい。3重量部未満ではレジストパターンが形成されにくいし、70重量部をこえると光透過性が低下し、解像度が低下しやすくなったり現像性が低下するため好ましくない。

本発明Iのフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに

溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することでもできる。化学増幅型レジストで酸を発生させるためには、水の存在が必要となるが、ポリプロピレングリコールなどの保水剤を少量存在させることにより、酸を効果的に発生させることができる。

これら添加剤を用いる場合、それらの量は合計で組成物中の全固型分重量に対して20重量%程度までである。

本発明Iの化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤(C)は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)、光酸発生剤(B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性(表面平滑性、膜厚の均一性など)を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

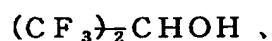
好ましい溶剤(C)としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ビルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ



ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶媒などがあげられる。

またさらに、含フッ素ポリマー(A)の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

たとえば  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$  (HCFC-141b)、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$  /  $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  混合物 (HCFC-225)、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)、メトキシノナフルオロブタン、1, 3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、



などのフッ素系アルコール類、ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ(トリブチルアミン)、 $\text{ClCF}_2\text{CFCFCF}_2\text{CFCFCF}_2$  などがあげられる。

これらフッ素系溶剤も単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の2種以上を混合溶媒として用いてもよい。

これらの溶剤(C)の量は、溶解させる固形分の種類や塗布する基材目標の膜厚、などによって選択されるが、

塗布のし易さという観点から、レジスト組成物の全固形分濃度が0.5～70重量%、好ましくは1～50重量%、特に5～30重量%となるように使用するのが好ましい。

本発明Iの化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行なうには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-U V、エキシマレーザー光、X線を所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画し、加熱する。ついでこれを現像液、たとえば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

なかでも本発明Iの化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後0.1 $\mu$ mのテクノロジーノートを目指して開発中のF<sub>2</sub>レーザー（157nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

本発明Iの第4は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものを基材に被覆してなる被膜に関する。

本発明Iの被膜は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものであって、該含フッ素ポリマーが真空紫外領域での光に対して透明性の高いものを被覆し

た被膜である。

本発明Iの被膜に用いられる酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマーは157nmでの分子吸光度係数が $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5 \mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のものである。

これらの真空紫外領域での透明性の高い含フッ素ポリマーを基材に被覆した被膜は、 $\text{F}_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスにおいて、レジスト被膜（感光層）として当然有用であるが、それ以外に $\text{F}_2$ リソグラフィーに用いるペリクル用途や、レンズなどの周辺光学部品やシリコンウェハの反射防止膜、レンズや周辺光学部品の非粘着防汚膜などに利用できるため好ましい。

本発明Iの被膜に用いられる含フッ素ポリマー中の酸反応性の官能基は、前述のフォトレジストに用いられる含フッ素ベースポリマー材料で説明したもの、つまり酸解離性または分解性の官能基、酸で縮合反応性の官能基を示し、具体的には、前述の含フッ素ベースポリマー用材料と同様のものが好ましくあげられる。酸解離性または分解性の官能基は、酸と反応後の官能基の効果により基材との密着性、接着性が向上し、強固に密着した被膜となり得る。また一方、酸による縮合反応性の官能基は、架橋剤等を含んでもよい系において酸で縮合反応（架橋反応）して、被膜の機械物性、耐薬品性、耐溶剤性などが向上する効果があり、好ましいものである。

本発明Iの被膜に用いられる含フッ素ポリマーの具体的なものとしては、前述のフォトレジストに用いられるベースポリマー材料で説明した(I)、(II)、(III)の構造のものから真空紫外領域の光線に対する透明性の高いものが

好ましく選択される。

なかでも (I) で示した含フッ素ポリマーの式 (4) の構造単位のなかで  $q_1=0$  のもの、(II) で示した含フッ素ポリマー式 (5)、(6) の構造単位のなかで  $q_2=0$ 、 $q_3=0$  のもの、(III) 式 (5) の構造単位のなかで  $q_2=0$  のものが好ましく、またさらにポリマー中のフッ素含有率が 30% 以上、好ましくは 50% 以上、さらには 60% 以上の含フッ素ポリマーであることが好ましい。

本発明 I の被膜は、目的、狙い、用途に従ってあらゆる基材に施すことができる。特に透明性を必要とする用途、光学用途では、シリコンウェハー、ガラス、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、などの無機系基材、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂、その他金属系基材などにも施される。

膜厚は、目的、用途に応じて広く選択できるが、透明性を狙いとする用途に利用する場合は、 $1.0\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは、 $0.5\ \mu\text{m}$  以下、さらには  $0.3\ \mu\text{m}$  以下の薄膜であることが好ましい。

さらに本発明 I の被膜をフォトレジストのレジスト被膜（感光層）として用いる場合は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布し、成膜した被膜であることが好ましい。

本発明 I のレジスト被膜は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物をスピンコート等の塗装方法によってシリコンウェハーのような支持体上に塗布し、乾燥することによって形成され、被膜中には、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A)、光酸発生剤 (B)、その他の添加物など固形分成分が含まれている。

本発明 I のレジスト被膜の膜厚は、通常  $1.0\mu\text{m}$  以下の薄層被膜であり、好ましくは  $0.5\sim 0.1\mu\text{m}$  の薄膜である。

さらに本発明 I のレジスト被膜は、真空紫外領域の透明性が高いものが好ましく、具体的には  $157\text{nm}$  波長の分子吸光度係数が  $3.0\mu\text{m}^{-1}$  以下のものであり、好ましくは  $1.5\mu\text{m}^{-1}$  以下、さらには  $1.0\mu\text{m}^{-1}$  以下であることが好ましく、 $\text{F}_2$  レーザー ( $157\text{nm}$ ) の光線を用いるリソグラフィープロセスに効果的に利用できる点で好ましい。

なお、本発明のレジスト被膜が施される基材は、従来レジストが適用される各種基材が同様に利用できる。たとえばシリコンウェハー、有機系または無機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー、ガラス基板などのいずれでもよい。特に有機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー上での感度、プロファイル形状が良好である。

本発明 I は合成例 1~10、実施例 1~117 および比較例 1、2 のすべてで支持されている。

発明の第 II の開示 (発明 II) は、酸反応性官能基を有する特定の含フッ素ポリマーをバインダーとして含有する化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

化学増幅型フォトレジストは樹脂 (ポリマー) 成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理 (postexposure bake: PEB) によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。

化学増幅型ポジ型レジストには、樹脂成分がアルカリ可溶性であり、かかる樹脂成分および酸発生剤に加えて、酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有し、それ自体ではアルカリ可溶性樹脂に対して溶解抑止能をもつが、酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性となる溶解抑止剤を含有するものと、樹脂成分が酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有しそれ自体ではアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカリ可溶性であり、この樹脂成分および酸発生剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

かかるネガ型フォトレジストにおいては、エネルギー線照射部で発生した酸がPEBによって拡散し、樹脂成分中の酸縮合性の官能基や架橋剤に作用し、そのエネルギー線照射部のバインダー樹脂を硬化させアルカリ不溶化しまたは難溶化させる。

第Ⅱの発明（発明Ⅱ）の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、

- (A)酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー、
- (B)光酸発生剤、
- (C)溶剤

からなる組成物である。

本発明者らは複環構造を含まない特定の酸反応性基含

有含フッ素ポリマー(A)が真空紫外領域の光に対して透明性が特に高く、耐エッチング性、酸との反応性、現像液溶解性などのレジスト特性に優れていることを見出した。

第Ⅱの発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)の第1は

式Ⅱ-(1)：



- ① 構造単位M1が酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位、
- ② 構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、
- ③ 構造単位NがM1、M2と共重合可能なエチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり  $M1+M2=100$ モル%としたとき  $M1/M2$ は  $1\sim 99/1\sim 99$ モル%比であり、構造単位M1を  $1\sim 99$ モル%、構造単位M2を  $1\sim 99$ モル%および構造単位Nを  $0\sim 98$ モル%含んでなり、側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体であり、構造単位M2を構成する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位により、透明性と耐ドライエッチング性を付与できる点で好ましい。

また一方、酸反応性基を有する含フッ素ポリマーが式Ⅱ-(1)：



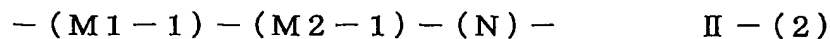
- ① 構造単位M1が酸反応性基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

② 構造単位 M2 が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

③ 構造単位 N が M1、M2 と共重合可能なエチレン性単量体に由来する構造単位

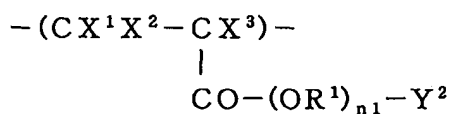
で示される重合体であって  $M1 + M2 = 100$  モル % としたとき  $M1 / M2$  は  $1 \sim 100 / 0 \sim 99$  モル % 比であり、構造単位 M1 を  $1 \sim 100$  モル %、構造単位 M2 を  $0 \sim 99$  モル % および構造単位 N を  $0 \sim 99$  モル % 含んでなり、側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体であることが好ましく、つまり構造単位 M1 に酸反応性基と同時にフッ素原子、または含フッ素アルキル基を含んでいることで、より透明性と耐ドライエッチング性をレジスト被膜に付与できる点で好ましい。

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) の好ましいものの第 2 は、含フッ素アクリル系重合体であり、具体的には式 II - (2)



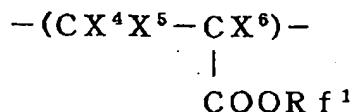
構造単位 M1 が下記 M1 - 1

M1 - 1 が



構造単位 M2 が下記 M2 - 1、

M2 - 1 が



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^4$ 、 $X^5$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^3$ 、 $X^6$  は同じかまたは異なり H、Cl、 $CH_3$ 、F また

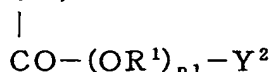
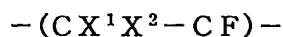


は  $\text{CF}_3$  ;  $\text{Y}^2$  は酸反応性の官能基 ;  $\text{R}^1$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $\text{Rf}^1$  は炭素数 1~20 の含フッ素アルキル基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数 3~20 の含フッ素アリアル基 ;  $n_1$  は 0 または 1 ) で示される重合体であり単位  $\text{M1-1} + \text{単位 M2-1} = 100$  モル % としたとき単位  $\text{M1-1} / \text{単位 M2-1}$  は 1~99 / 1~99 モル % 比の含フッ素重合体である。

但し、 $\text{M1-1}$  中にフッ素原子を含む場合は  $\text{M1-1}$  の構造体のから選ばれる一種以上の重合体であっても良い単位  $\text{M1-1} + \text{単位 M2-1} = 100$  モル % としたとき単位  $\text{M1-1} / \text{単位 M2-1}$  は 1~100 / 0~99 モル % 比

なかでも構造単位  $\text{M1-1}$  はフッ素原子または含フッ素アルキル基を含むことが好ましく、中でもとくに下記の  $\text{M1-1a}$

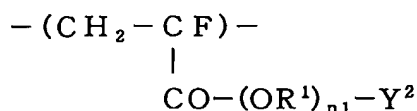
1-1a



(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  は同じかまたは異なり H または F ;  $\text{Y}^2$  は酸反応性の官能基 ;  $\text{R}^1$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $n_1$  は 0 または 1 ) が重合性もよく、従来のアクリル系重合体に比べて特に透明性、耐ドライエッチ性を改善できる点で、また更に耐熱性、機械的特性の点でも好ましい。

さらに好ましい具体例としては、

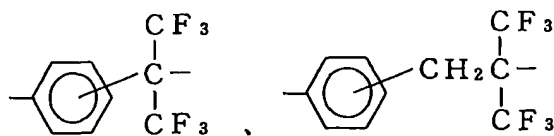
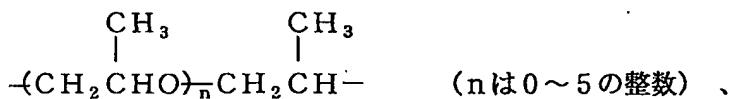
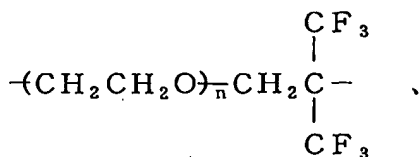
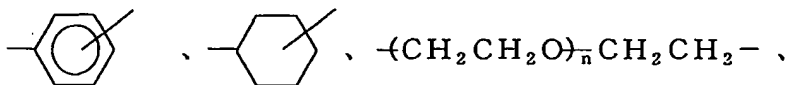
M1-1b、



(式中、 $\text{Y}^2$ は酸反応性の官能基、 $\text{R}^1$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n1$ は0または1)

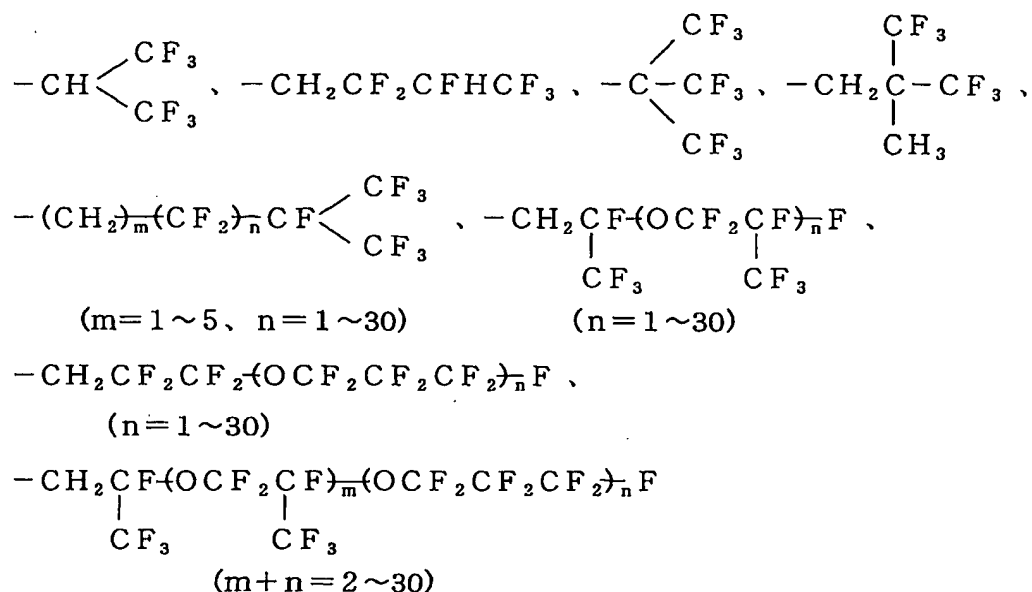
M1-1、M1-1a、M1-1bにおいて $-\text{OR}^1-$ は有していてもなくてもよく、含む場合、 $\text{R}^1$ は前述の2価の炭化水素基や含フッ素アルキレン基から選ばれるものでよいが、好ましくは複環構造を除く2価の炭化水素基、具体的には

$-(\text{CH}_2)_n-$  (ただし  $n = 1 \sim 10$  の整数)、



などが好ましくあげられる。

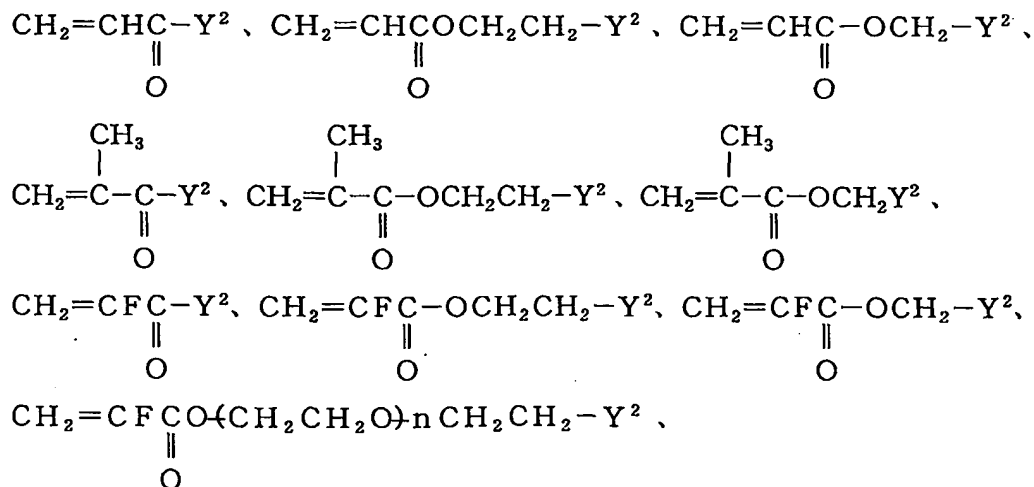
構造単位M2-1において $-\text{Rf}^1$ は上記の含フッ素アルキレン基から選ばれ、具体的には、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n-\text{F}$ 、 $(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n-\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n-\text{Cl}$  (ただし  $m : 1 \sim 5$ 、 $n : 1 \sim 10$  の整数)、

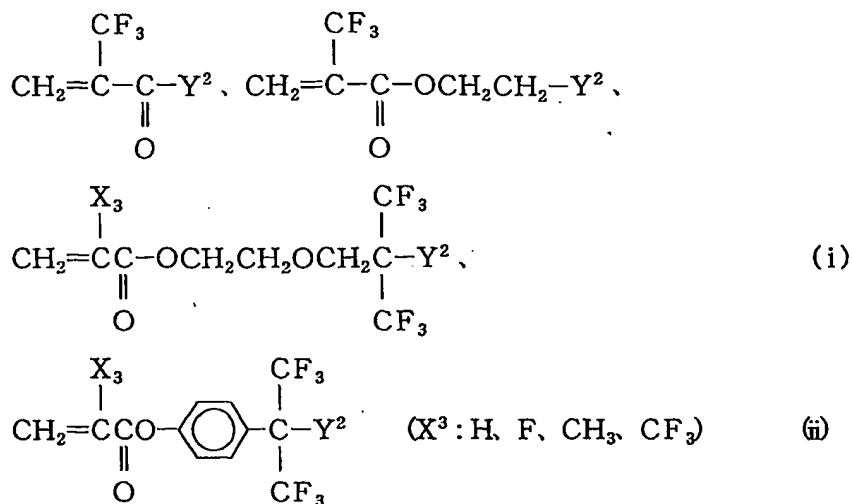


などが好ましくあげられる。

本発明の含フッ素ポリマー(A)はそれぞれの構造単位 M1-1とM2-1に相当するエチレン性単量体と、必要とすればNに相当する単量体；M1とM2とN；M1-1（またはM1-1a、M1-1b）とM2-1とN（いずれも相当する単量体）を重合することによって得られる。

酸反応性の官能基Y<sup>2</sup>を有する構造単位M1、M1-1、M1-1a、M1-1b（以下、特に断らない限り、M1に代表させる）用の単量体の具体的としては、

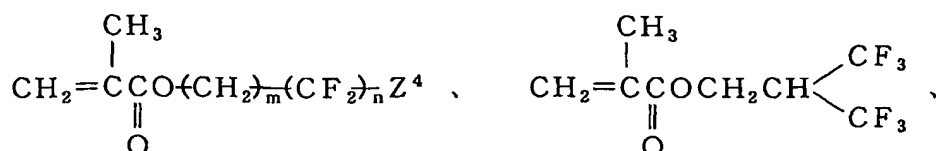
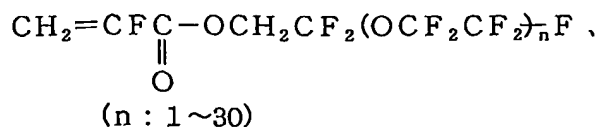
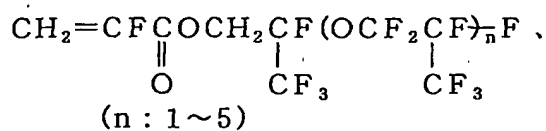
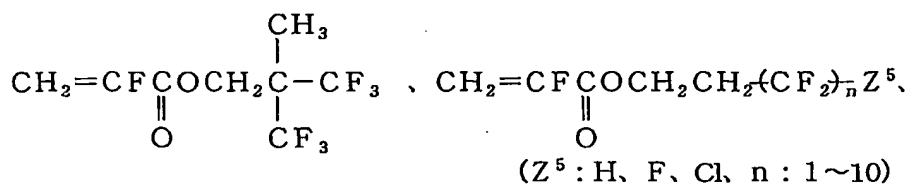
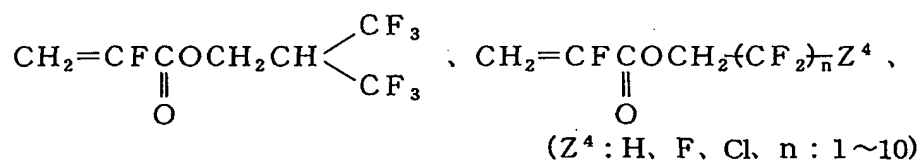




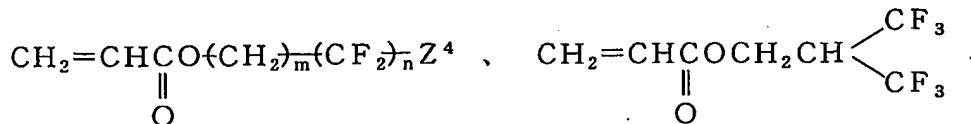
などがあげられる。

上記具体例のうち式 (i)、(ii) は文献、特許未記載の化合物であり、これらを用いた重合体も同様に文献、特許未記載の化合物である。

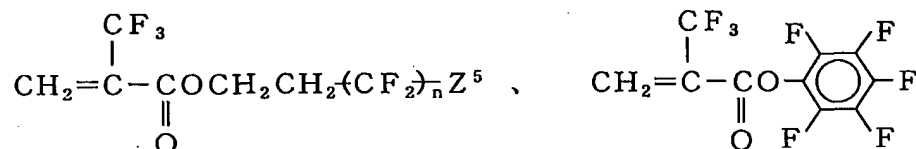
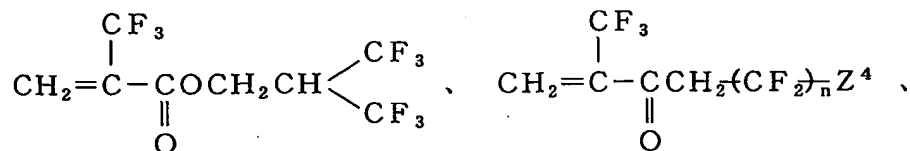
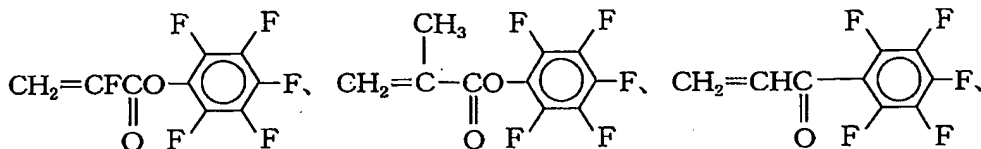
重合体を構成するもう一方の構造単位 M2-1 (以下、特に断らない限り M2 に代表させる) 用の単量体の具体例としては、



( $m:1$ または2,  $Z^4:H, F, Cl, n:1\sim10$ )



( $m:1$ または2,  $Z^4:H, F, Cl, n:1\sim10$ )

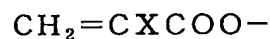
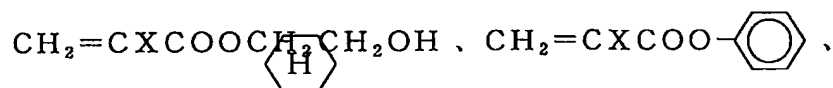
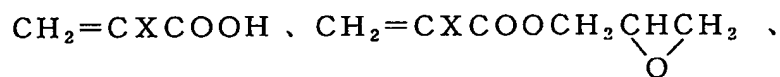


( $Z^4, Z^5:H, F, Cl, n:1\sim10$ )

などがあげられる。

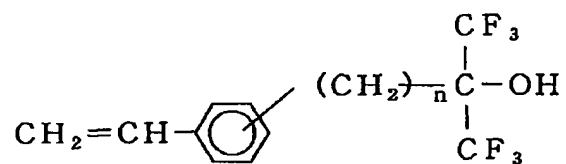
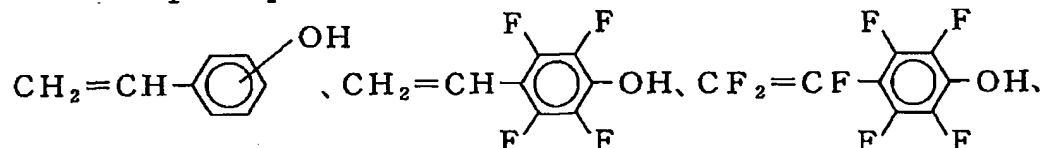
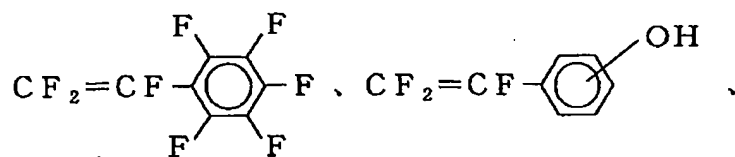
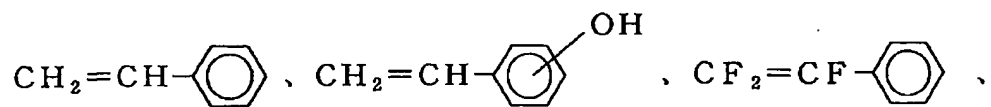
M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位Nは任意成分であり、特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求性能などによって適宜選定すればよい。構造単位Nを与える単量体としては、たとえばつぎの化合物などがあげられる。

アクリル系単量体（ただしM1およびM2を与える単量体は除く）：



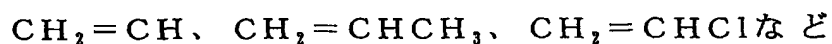
( $X:H, CH_3, F, CF_3$ から選ばれるもの)

スチレン系単量体：

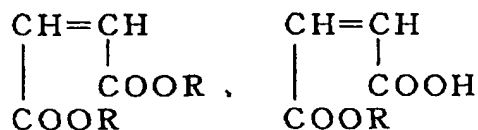
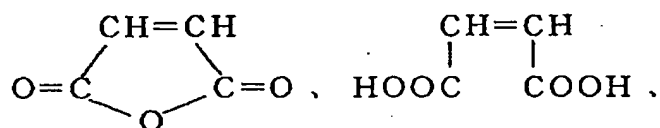


(n : 0~2の整数)

エチレン系単量体 :

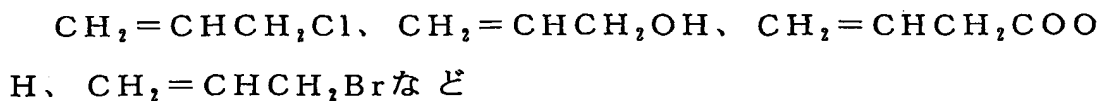


マレイン酸系単量体 :



(Rは炭素数1~20の炭化水素基)

アリル系単量体 :



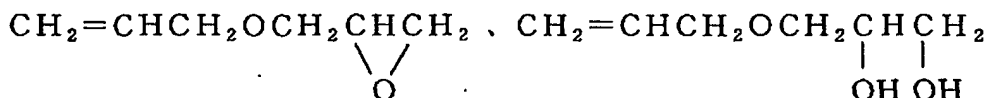
アリルエーテル系単量体 :



(R: 炭素数1~20の炭化水素基)



(n: 1~10, X: H, Cl, F)

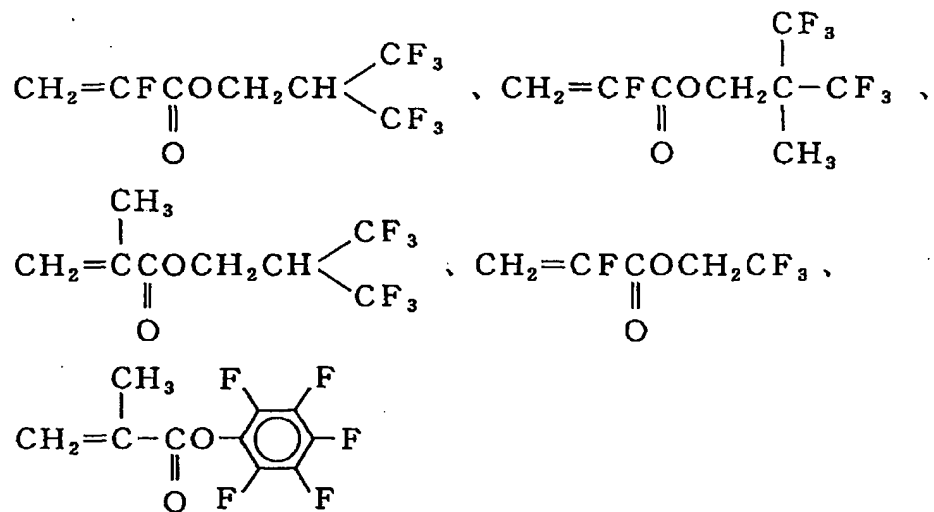


M1-1、M2-1の構造単位を有する重合体において、M1-1（またはM1-1a、M1-1b）とM2-1の比率は用途、目的とする機能、官能基Y<sup>2</sup>の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば、酸との反応後、アルカリ可溶性とするためには、いずれも構造単位M1（M1a、M1b）が5~100モル%、好ましくは10~100モル%、特に好ましくは20~100モル%存在し、構造単位M2-1とNの合計が0~95モル%、好ましくは0~90モル%、特に好ましくは0~80モル%存在する重合体であることが好ましい。

上記、含フッ素ポリマー(A)の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で1000~1000000の範囲から選択できるが、好ましくは、3000~700000、さらに好ましくは5000~500000程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは300000以下、特に好ましくは、200000以下である。

M1-1、M2-1の構造単位を有する含フッ素重合体の具体的なM1-1、M2-1の組み合わせは上記の例示から

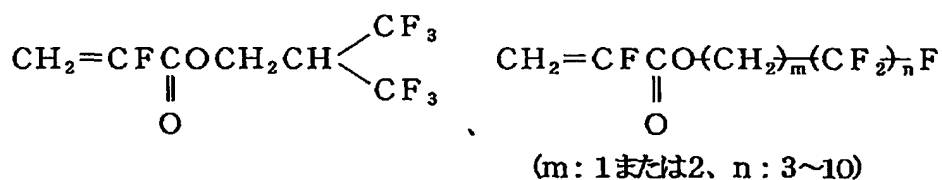
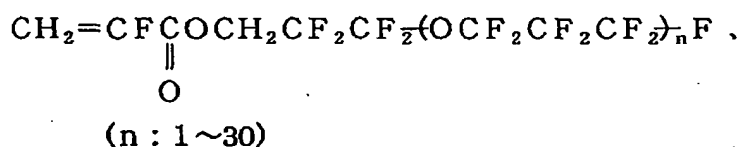
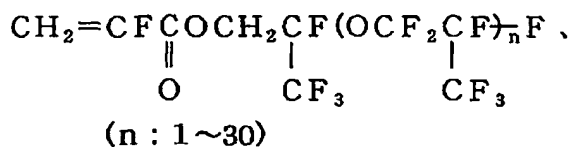
目的とする用途、物性（特にガラス転移点、融点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できるが、通常、M1-1側で官能基Y<sup>2</sup>の機能をもたせ、それ以外の前記機能はM2-1の種類（特にRf基）、存在比率、Nの種類や存在比率などを選択して調整するものである。たとえば、耐熱性、機械特性向上を狙って、高T<sub>g</sub>または高融点のポリマーを目的とする場合、M2-1用の単量体は嵩高い側鎖のものから選ばれるのが好ましく、たとえば、



などが好ましく選択できる。

レジスト、特にF2レジスト用途を狙いとして真空紫外領域の透明性の高いポリマーを目的とする場合、M1-1、M2-1、Nを含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましく、その点でもにおける、M1-1、M2-1のX<sup>3</sup>、X<sup>6</sup>がフッ素原子またはCF<sub>3</sub>であることが好ましく、さらに、M2-1をよりフッ素含有量の高いものを選択することが好ましく、たとえばM2-1の単量体のうち、



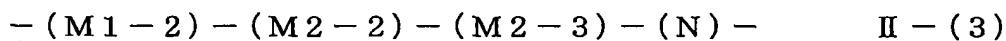


などが好ましく選ばれる。

こうして得られた含フッ素重合体は非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高くレジスト用の、特にF2レジスト用のベースポリマーに利用できる。

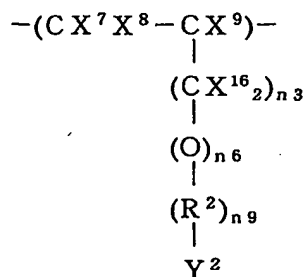
酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)の好ましいものの第3および第4は、含フッ素アリル系重合体または含フッ素ビニル系重合体である。

その第3は、式II-(3)：

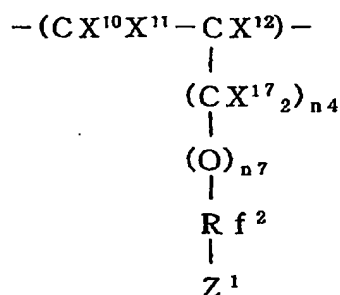


(式中、

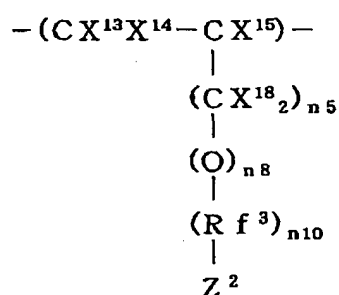
M1-2は



M2-2は



M2-3は

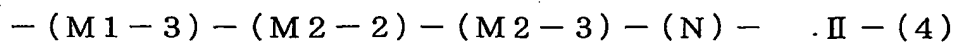


(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{15}$ はH、Fまたは $CF_3$ ； $Y^2$ は酸反応性の官能基； $Z^1$ は酸により解離または分解反応しない官能基； $Z^2$ はH、FまたはCl； $R^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ は同じかまたは異なり炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $n3$ 、 $n4$ 、 $n5$ は同じかまたは異なり0～2の整数； $n6$ 、 $n7$ 、 $n8$ 、 $n10$ は同じかまたは異なり0または1； $n9$ は1)、

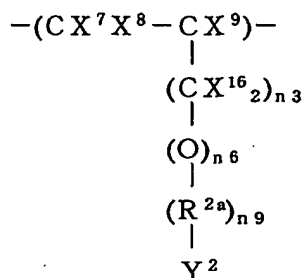
Nは構造単位M1-2、M2-2、M2-3と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、単位M1-2+単位M2-2+単位M2-3=100モル%としたとき単位M1-2/単位M2-2/単位M2-3は1～100/0～99/0～99モル%比であり、構造単位M1-2を1～100モル%、構造単位M2-2

を 0～99モル %、構造単位 M2-3 を 0～99モル % および 構造単位 N を 0～99モル % 含む数平均分子量が 1000～1000000 の含フッ素重合体である。

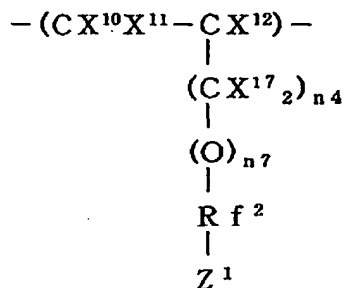
その第 4 は、式 II-(4) :



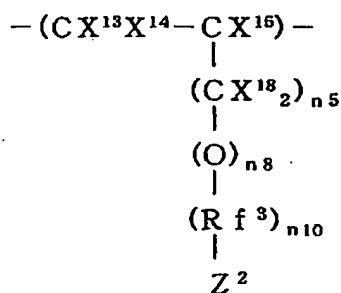
(式中、M1-3 は



M2-2 は



M2-3 は



(式中、R<sup>2a</sup> は炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1～20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2～100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3～

20の含フッ素アリーレン基； $n_9$ は0または1； $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ 、 $Y^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 、 $n_5$ 、 $n_6$ 、 $n_7$ 、 $n_8$ および $n_{10}$ は前記式(3)と同じ（ただし、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Z^2$ のうち少なくとも1つがFであるか、 $X^{15}$ がFまたは $CF_3$ ）。

Nは構造単位M1-3、M2-2、M2-3と共重合可能な単量体に由来する構造単位）であり、 $M1-3 + M2-2 + M2-3 = 100$ モル%としたとき単位M1-3／（単位M2-2＋単位M2-3）は1～90／10～99モル%比であり、構造単位M1-3を1～90モル%、構造単位M2-2を0～99モル%、構造単位M2-3を0～99モル%および構造単位Nを0～99モル%含む数平均分子量が1000～1000000の含フッ素重合体である。

なお以下、特に断らない限り、構造単位M1-2およびM1-3はM1-2に代表させて説明する。

構造単位M1-2は酸解離性または酸分解性の官能基を有する単量体の構造単位であり、必須成分として存在し、含フッ素重合体に新たな機能を付与することができる。

構造単位M2-2は、酸に解離または分解反応はしないがフッ素ポリマーに溶解性や架橋性、基材との密着性を付与・調整できる官能基を有するもので含フッ素単量体の構成単位として好ましいものである。

構造単位M2-3は官能基を有さない含フッ素単量体の構成単位であり、重合体の機械的特性、耐熱性（ガラス転移点や融点）を目的に応じて調整できる点で好ましい。さらに、M2-2とM2-3で重合体全体のフッ素含有量も調整でき、重合体に透明性付与、低屈折率化などが可能となる点で好ましい成分である。

構造単位 N は前記式 II-(1) で述べたものと同様であって任意成分であり、必要に応じた要求性能を付与するために共重合させる成分である。

本発明の式 II-(3)、式 II-(4) の含フッ素重合体は、M1-2 にフッ素が含有している場合、M1-2 の構造単位から選ばれる 1 種または 2 種以上の構造単位のみからなり、M2-2、M2-3、N を含まなくてもよい。

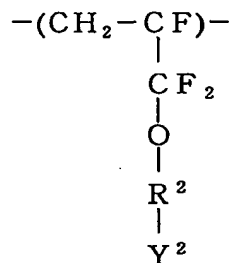
つまり、式 II-(3) は M1-2 の構造単位中にはフッ素原子を有しており、その場合、M2-1 の構造群から選ばれる構造単位のみで構成される重合体であってもよい。

一方、式 II-(4) は式 II-(4) 中の M1-3 が酸解離基 Y<sup>1</sup> は有していてもフッ素原子を含有しない構造単位の場合も含み、M2-2 または M2-3 のいずれか一方の構造単位を必須成分として含有してなる重合体である。

式 II-(3) の重合体において、好ましくは、下記の構造単位を持つ式 II-(3a) の重合体であり、

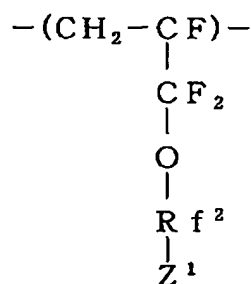


構造単位 M1-2a が



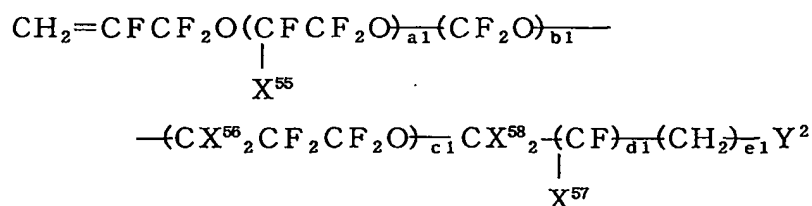
(式中、Y<sup>2</sup>、R<sup>2</sup> は式 II-(3) と同じ) で示されるものの構造単位が好ましい。

M2-2a は



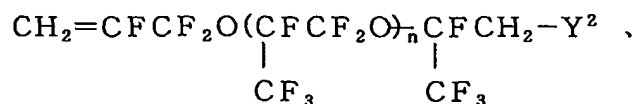
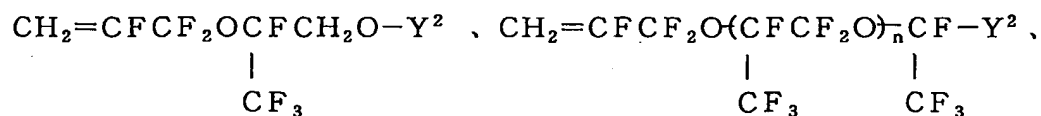
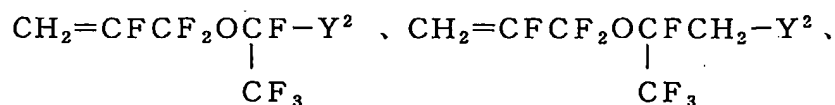
(式中、 $\text{Rf}^2$ 、 $\text{Z}^1$  は式 II-(2) と同じ) で示されるものが好ましく、単位 M1-2 / 単位 M2-2 / 単位 M2-3 が 1~99 / 1~99 / 0~98 モル % 比である重合体が好ましくあげられる。

本発明の II-(3)、II-(3a) の重合体において、M1-2、M1-2a を構成する単量体として好ましい具体例は、

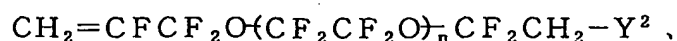
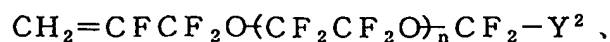


( $a1+b1+c1:0\sim30$ 、 $d1:0$  または 1、 $e1:0\sim5$ 、 $\text{X}^{55}:\text{F}$  または  $\text{CF}_3$ 、 $\text{X}^{58}:\text{H}$  または  $\text{F}$ 、 $\text{X}^{57}:\text{H}$ 、 $\text{F}$  または  $\text{CF}_3$ 。ただし、 $\text{X}^{58}$  が  $\text{H}$  の場合、 $a1+b1+c1+d1$  が 0 でない)、

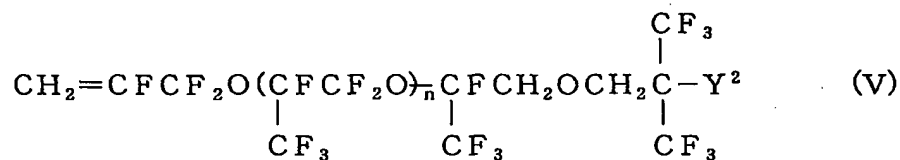
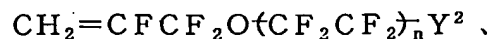
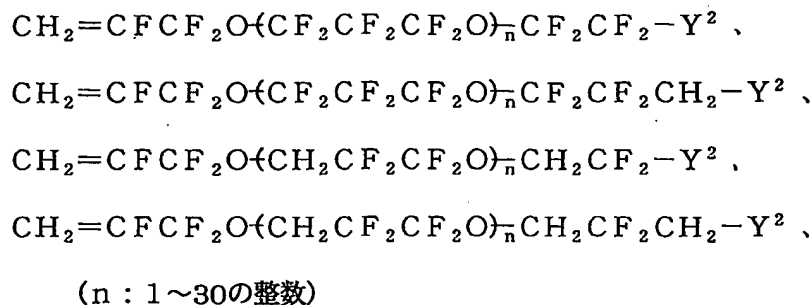
さらに具体的には、



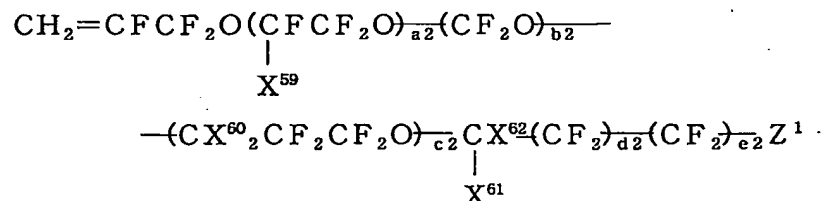
( $n:1\sim30$  の整数)



137

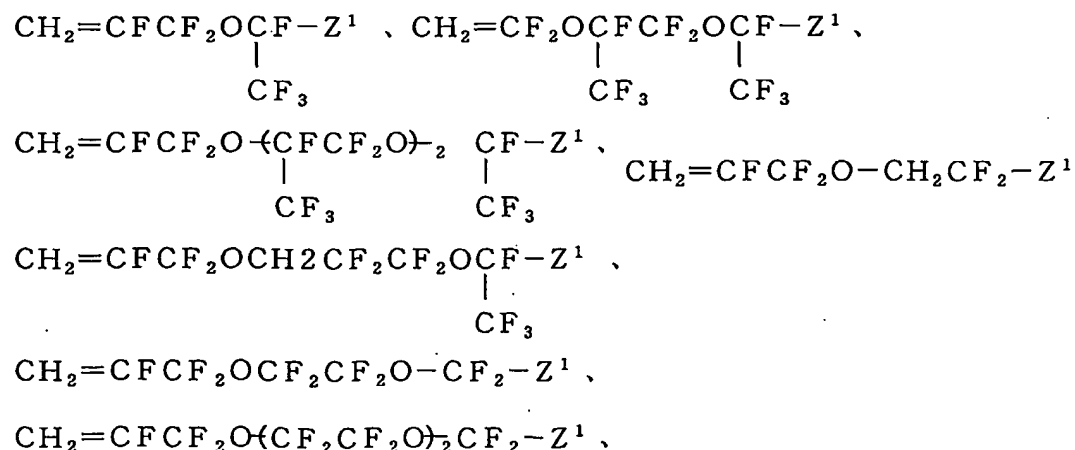


さらに、本発明の式Ⅱ-(3a)の重合体において、M2-2、M2-2aを構成する単量体として好ましい具体例は、



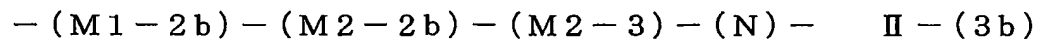
( $a2+b2+c2: 0 \sim 30$ 、 $d2: 0$ または $1$ 、 $e2: 0 \sim 5$ 、 $\text{X}^{59}: \text{F}$ または $\text{CF}_3$ 、 $\text{X}^{60}$ 、 $\text{X}^{62}: \text{H}$ または $\text{F}$ 、 $\text{X}^{61}: \text{H}$ 、 $\text{F}$ または $\text{CF}_3$ 。ただし、 $\text{X}^{61}$ 、 $\text{X}^{62}$ が $\text{H}$ の場合、 $a2+b2+c2+d2+e2$ が $0$ でない)、

さらに具体的には、

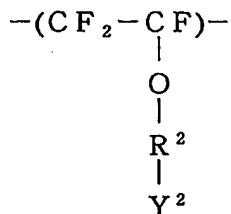


などがあげられる。

式 II-(3) においても一つの好ましい重合体としては、  
式 II-(3b)

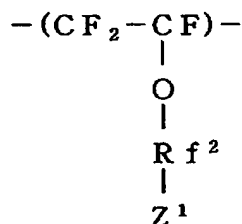


M1-2bが



(式中、 $Y^2$ 、 $R^2$  は式 (3) と同じ) で示される構造単位であり、

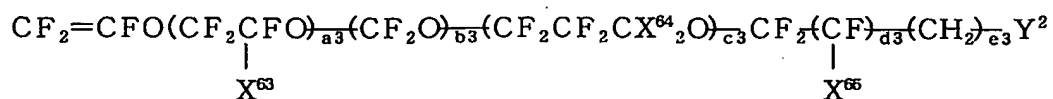
M2-2bは



(式中、 $Rf^2$ 、 $Z^1$  は式 II-(2) と同じ) で示される構造単位である。

式 II-(3b) の重合体においては単位 M1-2 / 単位 M2-2 / 単位 M2-3 が 1~99 / 1~99 / 0~98 モル % 比である重合体が好ましくあげられる。

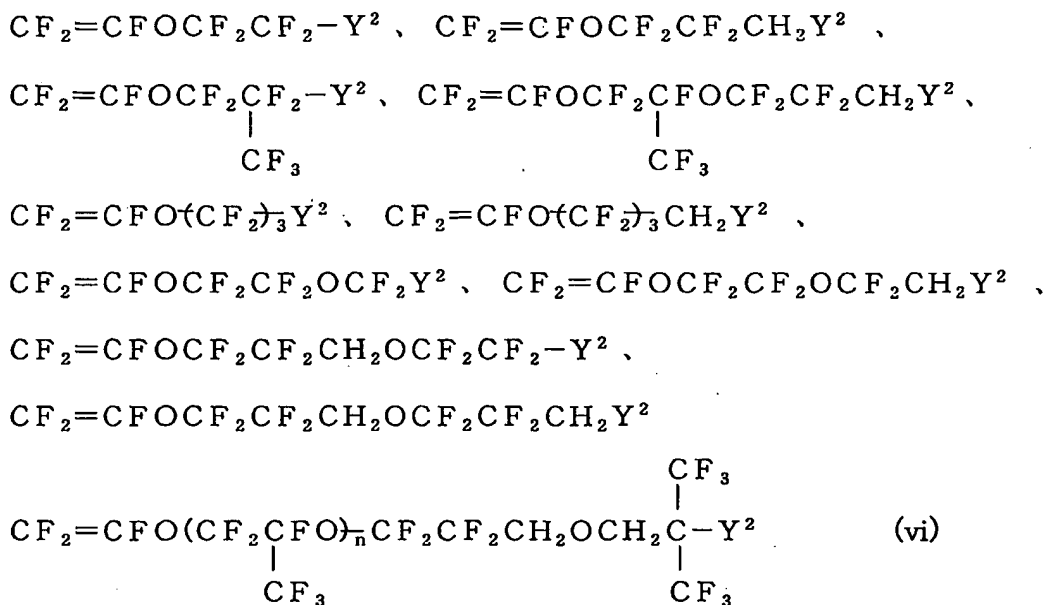
本発明 II の式 II-(3b) の重合体において、M1-2 を構成する単量体として好ましい具体例は、



( $a3+b3+c3:0\sim30$ 、 $d3:0\sim2$ 、 $e3:0\sim5$ 、 $X^{63}$ 、 $X^{65}$ :Fまたは $CF_3$ 、 $X^{64}$ :HまたはF)、

さらに具体的には、

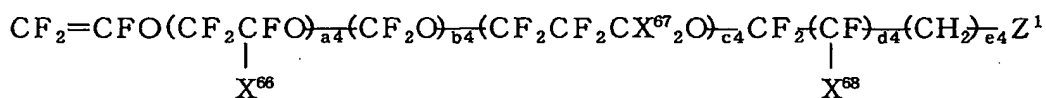




などがあげられる。

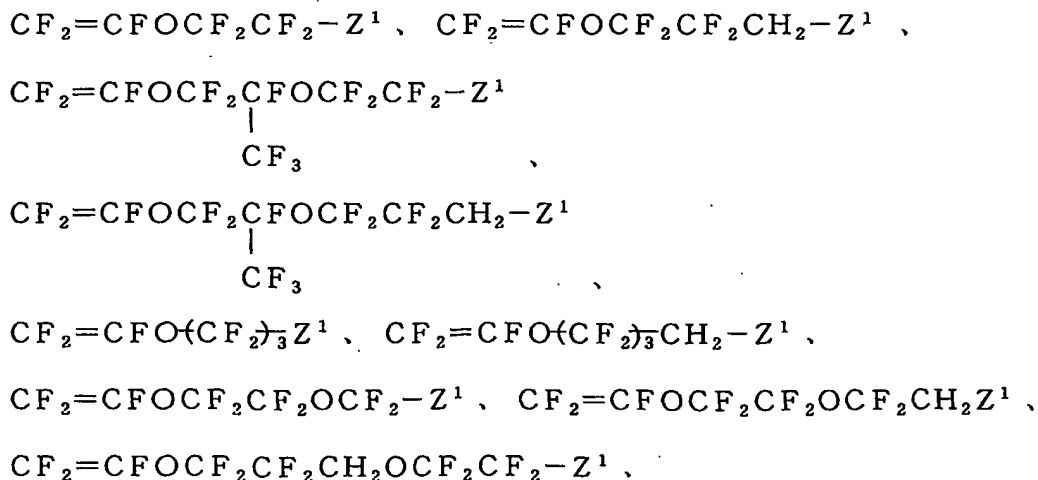
これら具体例のうち式(v)、(vi)は文献、特許に未記載の化合物であり、これらを用いた重合体も同様に文献、特許未記載の化合物である。

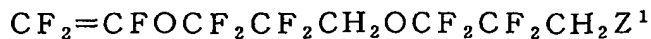
本発明IIの式II-(3b)の重合体において、M2-2を構成する単量体としての好ましい具体例としては、



( $a4+b4+c4:0\sim30$ ,  $d4:0\sim2$ ,  $e4:0\sim5$ ,  $\text{X}^{66}, \text{X}^{68}:\text{F}$ または $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^{67}:\text{H}$ または $\text{F}$ )、

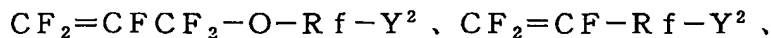
さらに具体的には、





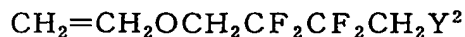
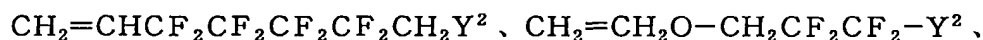
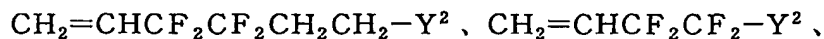
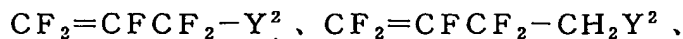
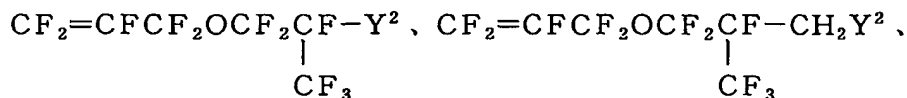
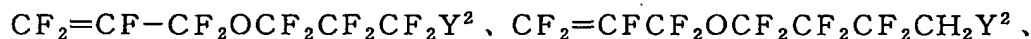
があげられる。

式Ⅱ-(2)の含フッ素重合体においてM1-2を構成する単量体として、前述のM1-2a、M1-2bに示した好ましい具体例以外の好ましい単量体としては、たとえば



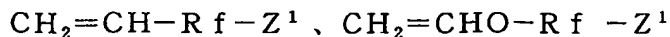
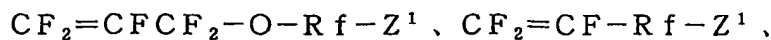
(Rfは式(2)のRf<sup>2</sup>と同じ)

などがあげられ、より具体的には、



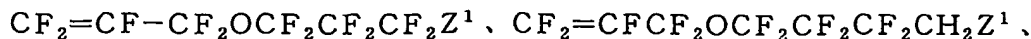
などがあげられる。

式Ⅱ-(3)の含フッ素重合体においてM2-2を構成する単量体として、前述のM2-2a、M2-2bに示した好ましい具体例以外の好ましい単量体としては、たとえば

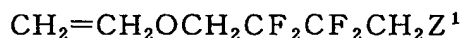
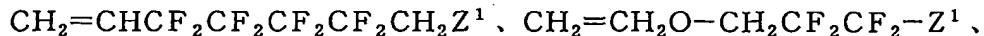
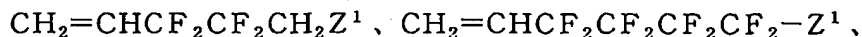
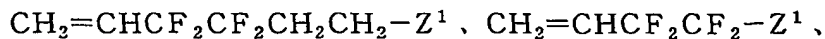
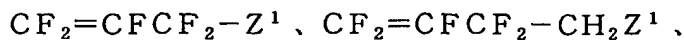
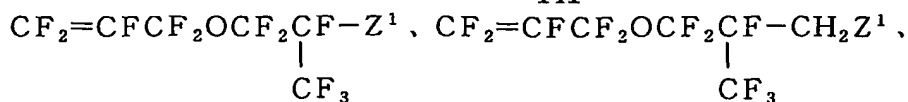


(Rfは式Ⅱ-(2)のRf<sup>2</sup>と同じ)

などがあげられ、より具体的には、



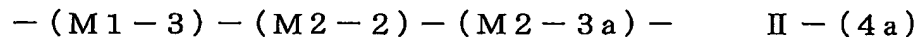
141



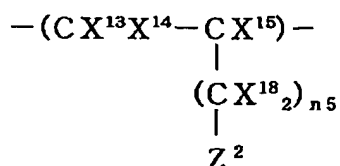
などがあげられる。

式 II-(3)、式 II-(3a)、式 II-(3b)の重合体において、M1-2 (M1-2a、M1-2b)、M2-2 (M2-2a、M2-2b) および M2-3 の比率は用途、目的とする機能、官能基 Y<sup>2</sup> の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば、酸との反応後、含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位 M3 が 5~100 モル%、好ましくは 10~100 モル%、特に好ましくは 20~100 モル% 存在し、構造単位 M2-2 と M1-3 と N の合計が 0~95 モル%、好ましくは 0~90 モル%、特に好ましくは 0~80 モル% 存在することが好ましい。

また、式 II-(4)の重合体において、好ましくは式 II-(4a)



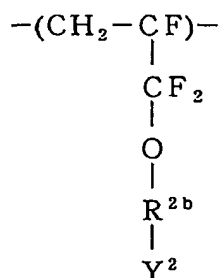
構造単位 M2-3a が



(式中、X<sup>13</sup>、X<sup>14</sup>、X<sup>15</sup>、X<sup>18</sup>、Z<sup>2</sup> および n5 は式 (2a) と同じ) であり、単位 M1-3 / (単位 M2-2 + 単位 M2-3a) が 1~99 / 99~10 モル% 比であり、かつ単位 M1-3 / 単

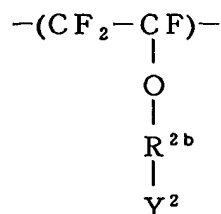
位 M2-2 / 単位 M2-3a が 1~90 / 0~98 / 1~99 モル % 比である重合体が好ましい。

式 II-(4a) の重合体においてさらに構造単位 M1-3 は M1-3a が好ましく、構造単位 M1-3a は



(式中、 $\text{R}^{2b}$  は炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基； $\text{Y}^2$  は酸反応性基) である重合体、

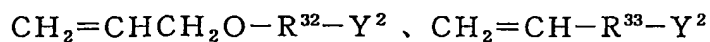
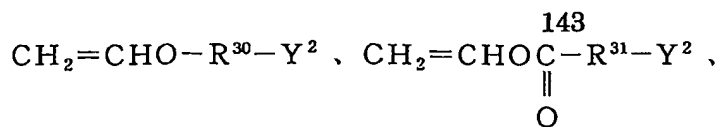
式 II-(4a) の重合体においてさらに構造単位 M1-3 は M1-3b が好ましく、構造単位 M1-3b は



(式中、 $\text{R}^{2b}$  および  $\text{Y}^2$  は式 II-(M1-3a) と同じ) である重合体

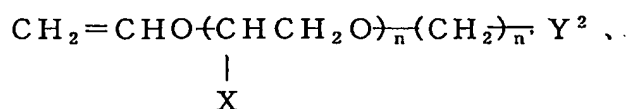
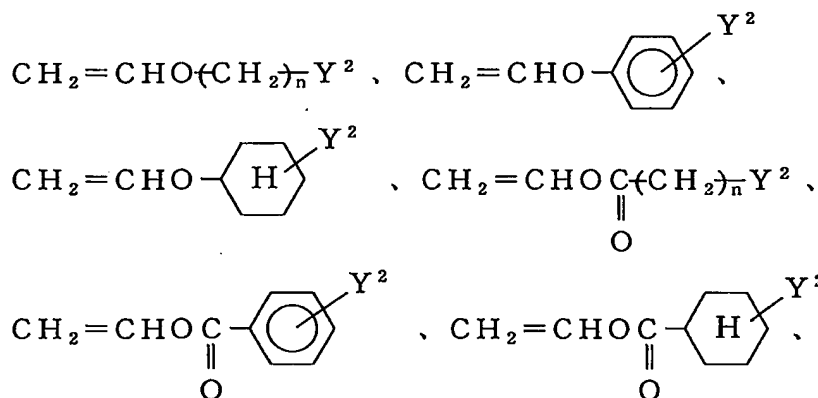
が好ましくあげられる。

本発明 II の式 II-(4)、II-(4a) の重合体において、M1-3 を構成する単量体としての好ましい具体例としては、前述の構造単位 M1-2 に相当する含フッ素単量体と同じものが好ましく例示され、それに加えてフッ素を含まない単量体であってもよい。フッ素原子を含まない単量体の好ましい具体例としては、

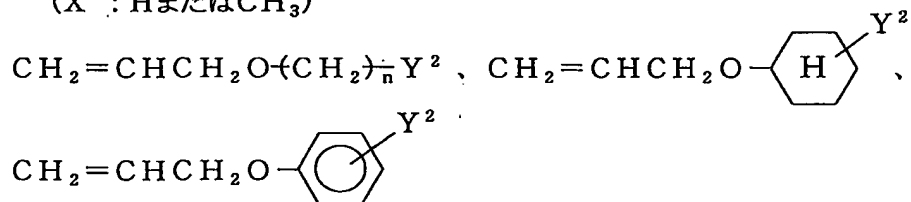


( $\text{R}^{30} \sim \text{R}^{33}$ は2価の炭化水素基、例えば2価のアルキレン基、2価の複環構造を除く脂環式炭化水素、2価の芳香族炭化水素、酸素、窒素、イオウなどを含む複環構造を除く炭化水素基など)、

より具体的には、



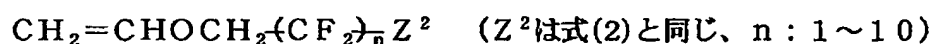
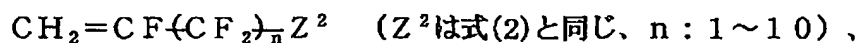
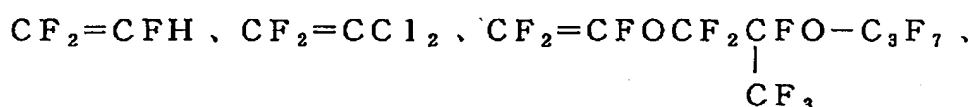
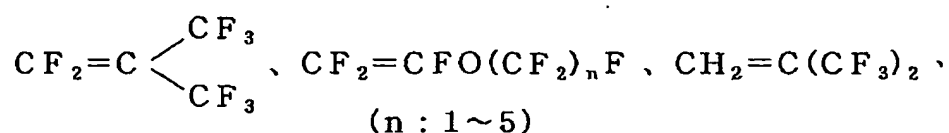
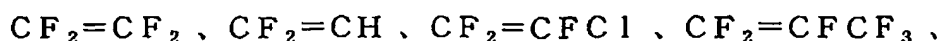
(X : Hまたは $\text{CH}_3$ )



などがあげられる。

本発明Ⅱの式Ⅱ-(4)、Ⅱ-(4a)の重合体において、M2-2を構成する単量体として好ましい具体例は、前述の式Ⅱ-(3)、Ⅱ-(3a)、Ⅱ-(3b)で例示した構造単位M2-2用の単量体と同じものが好ましく例示される。

本発明Ⅱの式Ⅱ-(3)、Ⅱ-(4)、Ⅱ-(4a)の重合体において、M2-3を構成する単量体としての好ましい具体例としては、



などがあげられる。

本発明の式 II-(3)、II-(3a)、II-(3b)、式 II-(4)、II-(4a)の重合体において、酸で分解しない官能基  $\text{Z}^1$  とは、酸やカチオンの作用によっては分解または解離しない官能基である。ただし、自己縮合や重縮合反応、架橋剤の存在化、縮合や重縮合反応などは起こしてもかまわない。なかでも、架橋剤などを含まない系において、官能基  $\text{Z}^1$  と酸（またはカチオン）の接触のみによっては、その官能基自体は変化しないものであることが好ましい。

酸で分解しない官能基  $\text{Z}^1$  の好ましい具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CN}$ などがあげられる。

例えば、酸反応性基  $\text{Y}^2$  が酸解離性または酸分解性の場合、酸解離性または酸分解性の官能基  $\text{Y}^2$  と酸で分解しない官能基  $\text{Z}^1$  とを含フッ素重合体に共存させ、それぞれの官能基の種類、存在比率を調整することによって、たとえば酸との反応前後で含フッ素重合体のアルカリや溶剤に対する溶解性を調整できること、酸反応前後のアルカリや溶剤に対する溶解度差を調整できること、酸反応前

の含フッ素重合体に基材への密着性などの機能を付与できることなどの好ましい効果が得られる。

これらの官能基の機能によって、種々の酸感応性材料、感光性材料、レジスト材料などへの利用が可能となる。

構造単位 N は任意成分であり、構造単位 M1-2、M2-2、M2-3 と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性に応じて適宜選定すればよい。

エチレン系単量体：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$  (R：炭素数 1~20 の炭化水素基) など

アリル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  など

アリルエーテル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$  (R：炭素数 1~20 の炭化水素基)、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{CH}}}\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2$  など

本発明の式 II-(3)、II-(3a)、II-(3b)、式 II-(4)、II-(4a) 重合体の分子量は、用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で 1000~1000000 の範囲から選択できるが、好ましくは、3000~700000、さらに好ましくは 5000~500000 程度であり、低すぎる分子量は得られるが

リマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態としての薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは3000~200000、特に好ましくは3000~100000である。

本発明の式Ⅱ-(3)、式Ⅱ-(4)の重合体の具体的な構造単位M1-2（またはM1-3）、M2-2、M2-3、Nの組み合わせは、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できる。

通常、構造単位M1-2側で酸反応性の機能（つまり酸の作用の前後で機能や性状が変化する機能）をもたせ、M1-2の分解後の官能基とM2-2の官能基で分解後の重合体に機能を付与し、M2-3さらに要すればNでその他の機能、性状をコントロールする。これらの機能、性状のバランスは、M1-2、M2-2、M2-3、Nのそれぞれの種類、存在比率などを選択して調整するものである。

たとえば、レジスト、特にF2レジスト用途を狙いとして真空紫外領域の透明性を目的とする場合、M1-2、M2-2、M2-3、Nを含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましく、その点でも構造単位M1-2a、M1-2b、M2-3a、M2-3b、M2-3aを含む重合体などが好ましく選ばれる。こうして得られた含フッ素重合体は耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、レジス



ト、特にF2レジスト用ベースポリマーとして有用である。

特に、本発明Ⅱの式Ⅱ-(3)、式Ⅱ-(4)の重合体は総じて、真空紫外域の透明性が高いことを見出した。そのため、F2レジスト、F2ペリクルなどの半導体材料用途などに有用である。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)は酸反応性基 $Y^2$ を有する含フッ素ポリマーからなる。酸反応性基 $Y^2$ は詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

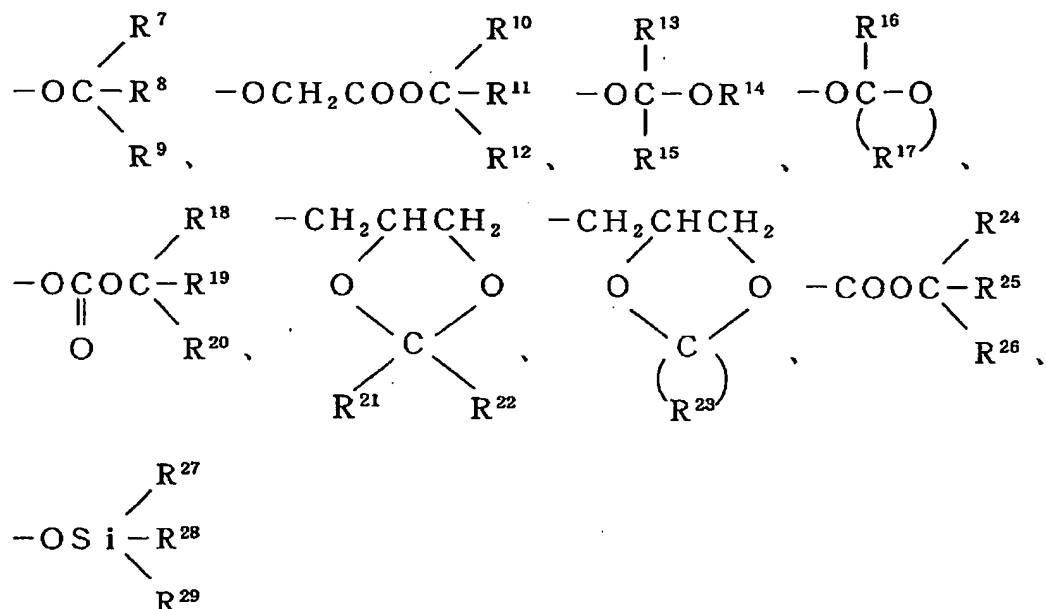
① 酸解離性または酸分解性の官能基：

酸解離性または酸分解性の官能基は、酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により、アルカリ系の現像液に可溶化させることができる官能基である。

具体的には、酸またはカチオンの作用により-OH基、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基などに変化する能力をもち、その結果フッ素重合体自体がアルカリに溶解するものである。

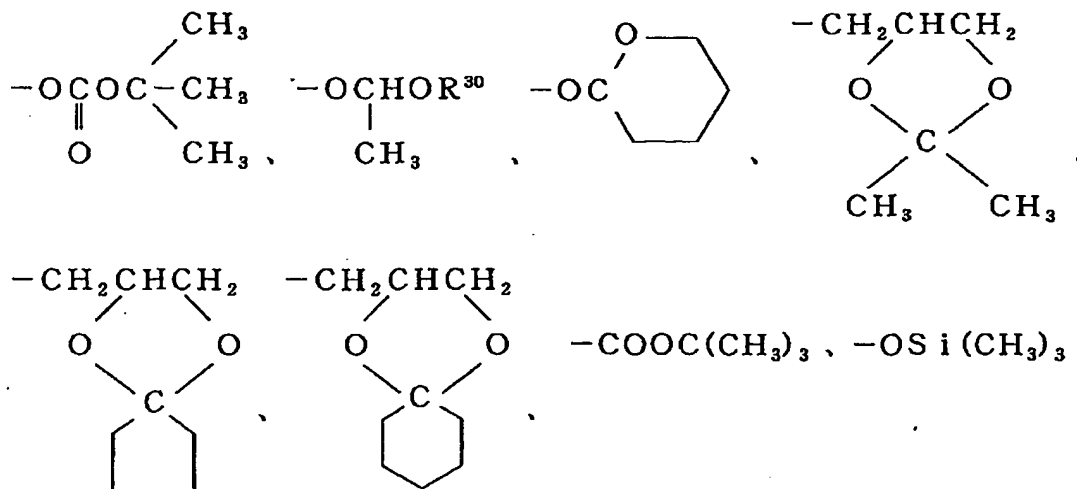
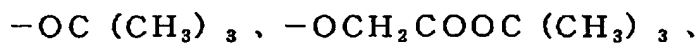
それによってポジ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。

酸解離性または酸分散性の官能基は具体的には、



(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数1～10の炭化水素基； $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$  はHまたは炭素数1～10の炭化水素基； $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{23}$  は炭素数2～10の2価の炭化水素基)

が好ましく利用でき、さらに具体的には



( $\text{R}^{30}$ は炭素数1～10のアルキル基)

などが好ましく例示される。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーは、前述のポジ型フォトレジストに用いられる。酸解離性または酸分解性官能基は、前述の保護基とも呼ばれ、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体は、アルカリ不溶または難溶であるが、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により解離または分解し、含フッ素ポリマー(A)がアルカリ可溶と変化する機能を有するものであり、さらに含フッ素ポリマー(A)中の官能基の分解により発生した脱離基からも酸が発生し、さらに分解反応を促進させる効果を有するものである。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーにおいて、構造単位M1、M2およびNの比率は組成物の種類、狙いとする機能、官能基Y<sup>2</sup>の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば酸との反応後の含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位M1が5~100モル%、好ましくは10~100モル%、特に好ましくは20~100モル%存在し、構造単位M2と構造単位Nの合計が0~95モル%、好ましくは0~90モル%、特に好ましくは0~80モル%存在することが好ましい。

## ② 酸縮合反応性の官能基：

酸縮合反応性の官能基は、酸反応前はアルカリ（または溶剤）に可溶であるが酸の作用により、重合体自体をアルカリ系の現像液（または前述と同じ溶剤）に不溶化させることができる官能基である。

具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤

との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、いずれにしてもその結果、重合体自体はアルカリ（または溶剤）に不溶となるものである。

酸縮合性の官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

これらの酸により縮合反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、ネガ型フォトレジストに用いられる。酸による縮合反応性の官能基は、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により縮合・重縮合反応または転位反応を起こすものであって、それによって自己架橋反応、分子内転位反応、架橋剤を含む組成物により架橋剤との架橋反応などが起こり、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体、現像液（アルカリまたは溶剤）に可溶であったものが、不溶または難溶化させる機能を有するものである。

またさらに本発明の縮合反応性の官能基は、酸との反応前、それ自体アルカリや溶剤などの現像液に対して可溶化する機能を付与できるもの（例、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ など）がなかでも好ましいが、酸により縮合反応（架橋反応）して現像液に不溶化する機能のみ（ $-CN$ 、エポキシ基など）を有するものであってもよい。この場合現像液に対して可溶化する機能を有する他の官能基と組み合わせて使用したり、含フッ素ポリマーの骨格自体を現像液に可溶化できる構造とすることでネガ型フォトレジストとして利用できる。

なかでも特に酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、酸との反応前にはアルカリ水溶液可溶性のポリマーであることが好ましく、現像液に溶剤（特に可燃性溶剤）を用いず水系での現像プロセス（溶解プロセス）が可能となり、安全性、環境面で有利となる。

アルカリ水溶液可溶性を与えるためには構造単位 M1 が 5～100モル％、好ましくは 10～100モル％、特に好ましくは 20～100モル％存在し、構造単位 M2 と構造単位 N の合計が 0～95モル％、好ましくは 0～90モル％、特に好ましくは 0～80モル％存在することが好ましい。

架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

本発明Ⅱの式(1)、式(2)および式(3)、式(4)の重合体はいずれも酸反応性の官能基  $Y^2$  を有することに特徴がある。含フッ素重合体にこれら官能基を導入する方法としては、あらゆる方法が利用可能であるが、一般には、

①官能基  $Y^2$  を有する単量体を予め合成し重合して得る方法、

②一旦、他の官能基を有する重合体を合成しその重合体に高分子反応により官能基変換し官能基  $Y^2$  を導入する方法

などが採用できる。

たとえば、②の方法で酸解離性または酸分解性の官能基を導入する例として、一旦、OH基を有する含フッ素重合体を作製した後、トルエンスルホン酸類などの酸の存在下、エチルビニルエーテル、ジヒドロピランなどのビニルエーテル類を反応させて酸分解性の官能基（ケター

ル類)を導入する方法; 1,2-ジオールを有する含フッ素重合体にケトン類を反応させて、酸分解性の官能基(環状のアセタール化合物)を得る方法などが採用できる。

本発明の組成物に用いる含フッ素ポリマー(A)は、それぞれ構成単位に相当する官能基 $Y^2$ を有するエチレン性単量体(M1)、含フッ素エチレン性単量体(M2)、必要に応じて任意成分(N)に相当する含フッ素エチレン性単量体を、公知の種々の方法で(共)重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明Ⅱの化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

本発明Ⅱの化学増幅型レジスト組成物において、光酸

発生剤 (B) の例示としては、第 I の発明の開示 (発明 I) における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明 II の化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤 (B) の含有量は、第 I の発明の開示 (発明 I) における化学増幅型レジスト組成物で示した比率と同様のものが好ましく適用される。

また本発明 II のフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

添加する有機塩基としては第 I の発明の開示 (発明 I) における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

有機塩基の添加量は、第 I の発明の開示 (発明 I) における化学増幅型レジスト組成物で示した添加比率と同様のものが好ましく適用される。

これら有機塩基の添加によって第 I の発明の開示 (発明 I) における化学増幅型レジスト組成物で示したと同様の効果を本発明のレジスト組成物に与えるものである。

また、本発明 II の化学増幅型フォトレジスト組成物において、酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

使用する架橋剤としては特に制限なく、第 I の発明の開示 (発明 I) における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明 II のフォトレジスト (特にネガ型) 組成物における、架橋剤の含有割合は、第 I の発明の開示 (発明 I)

における化学増幅型レジスト組成物で示した使用量と同様のものが好ましく適用される。

本発明Ⅱのフォトリソレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。

これらの添加剤の具体例は、第Ⅰの発明の開示（発明Ⅰ）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これら添加剤を用いる場合、それらの添加量は、第Ⅰの発明の開示（発明Ⅰ）における化学増幅型レジスト組成物で示した使用比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明Ⅱの化学増幅型フォトリソレジスト組成物において、溶剤（C）は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー（A）、光酸発生剤（B）、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性（表面平滑性、膜厚の均一性など）を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

好ましい溶剤（C）としては、第Ⅰの発明の開示（発明Ⅰ）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。これらの溶剤（C）の存在比率は、第Ⅰの発明の開示（発明Ⅰ）における化学増幅型レジスト組成物で示した存在比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明Ⅱの化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトリソ技術のレジストパターン形成方法が用いられ、そのパターン形成方法は、第Ⅰの発明



の開示（発明Ⅰ）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様の方法が好ましく適用できる。

なかでも本発明Ⅱの化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後 $0.1\mu\text{m}$ のテクノロジーノートを目指して開発中の $\text{F}_2$ レーザー（ $157\text{nm}$ 波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

発明の第Ⅱの開示（発明Ⅱ）は、酸反応性の官能基を有する前記含フッ素ポリマー（A）からなるものを基材に被覆してなる被膜にも関する。

本発明Ⅱの被膜は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものであって、該含フッ素ポリマーが真空紫外領域での光に対して透明性の高いものを被覆した被膜である。

本発明Ⅱの被膜に用いられる酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマーは $157\text{nm}$ での分子吸光度係数が $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5\mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものである。

これらの真空紫外領域での透明性の高い含フッ素ポリマーを基材に被覆した被膜は、 $\text{F}_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスにおいて、レジスト被膜（感光層）として当然有用であるが、それ以外に $\text{F}_2$ リソグラフィーに用いるペリクル用途や、レンズなどの周辺光学部品やシリコンウェハーの反射防止膜、レンズや周辺光学部品の非粘着防汚膜などに利用できるため好ましい。

本発明Ⅱの被膜は、目的、狙い、用途に従ってあらゆる

る基材に施すことができる。特に透明性を必要とする用途、光学用途では、シリコンウェハー、ガラス、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、などの無機系基材、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂、その他金属系基材などにも施される。

膜厚は、目的、用途に応じて広く選択できるが、透明性を狙いとする用途に利用する場合は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜であることが好ましい。

さらに本発明Ⅱの被膜をフォトレジストのレジスト被膜（感光層）として用いる場合は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布し、成膜した被膜であることが好ましい。

本発明Ⅱのレジスト被膜は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物をスピコート等の塗装方法によってシリコンウェハーのような支持体上に塗布し、乾燥することによって形成され、被膜中には、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)、光酸発生剤(B)、その他の添加物など固形分成分が含まれている。

本発明Ⅱのレジスト被膜の膜厚は、通常 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の薄層被膜であり、好ましくは $0.5\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の薄膜である。

さらに本発明Ⅱのレジスト被膜は、真空紫外領域の透明性が高いものが好ましく、具体的には $157\text{nm}$ 波長の分子吸光度係数が $3.0\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらには $1.0\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $\text{F}_2$ レーザー（ $157\text{nm}$ ）の光線を用いるリソグラフィープロセスに効果的に利用できる点で好ましい。

なお、本発明Ⅱのレジスト被膜が施される基材は、従

来レジストが適用される各種基材が同様に利用できる。たとえばシリコンウェハー、有機系または無機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー、ガラス基板などのいずれでもよい。特に有機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー上での感度、プロファイル形状が良好である。

なお、この第Ⅱの発明に直接係わる合成例は合成例1～6であり、実施例は実施例1～9、12～22、25～35、47、62～75、88～93、112～117である。

発明の第Ⅲの開示（発明Ⅲ）は、発明Ⅱと同様に、酸反応性官能基を有する特定の含フッ素ポリマーをバインダーとして含有する化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

化学増幅型フォトレジストは樹脂（ポリマー）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（postexposure bake：PEB）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。

化学増幅型ポジ型レジストには、樹脂成分がアルカリ可溶性であり、かかる樹脂成分および酸発生剤に加えて、酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有し、それ自体ではアルカリ可溶性樹脂に対して溶解抑止能をもつが、酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性となる溶解抑止剤を含有するものと、樹脂成分が酸の作用により解離または分解

しうる官能基（保護基）を有しそれ自体ではアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカリ可溶性であり、この樹脂成分および酸発生剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

かかるネガ型フォトレジストにおいては、エネルギー線照射部で発生した酸がPEBによって拡散し、樹脂成分中の酸縮合性の官能基や架橋剤に作用し、そのエネルギー線照射部のバインダー樹脂を硬化させアルカリ不溶化しまたは難溶化させる。

第Ⅲの発明（発明Ⅲ）の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、

- (A)酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー、
- (B)光酸発生剤、
- (C)溶剤

からなる組成物である。

本発明者らは複環構造を含まない特定の酸反応性基含有含フッ素ポリマー(A)が真空紫外領域の光に対して透明性が特に高く、耐エッチング性、酸との反応性、現像液溶解性などのレジスト特性に優れていることを見出した。

第Ⅲの発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)は式Ⅲ-(1)：

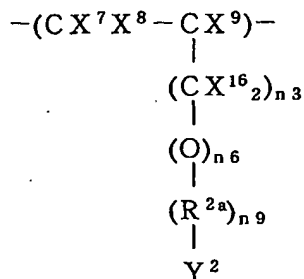
—(M1)—(M2)—(N)—                      III—(1)

- ① 構造単位 M1 が酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位
- ② 構造単位 M2 がポリマー主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する構造単位
- ③ 構造単位 N が M1、M2 と共重合可能な含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり  $M1+M2=100$  モル % としたとき  $M1/M2$  は  $1\sim 99/1\sim 99$  モル % 比であり、構造単位 M1 を  $1\sim 99$  モル %、構造単位 M2 を  $1\sim 99$  モル % および構造単位 N を  $0\sim 98$  モル % 含んでなり、主鎖及び側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体であり、構造単位 M2 を構成するポリマー主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する構造単位により、透明性と耐ドライエッチング性を付与できる点で好ましい。

中でも、構造単位 M1 が酸反応性基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位であることが好ましく、つまり構造単位 M1 に酸反応性基と同時にフッ素原子、または含フッ素アルキル基を含んでいることで、より透明性と耐ドライエッチング性をレジスト被膜に付与できる点で好ましい。

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) の構造単位 M1 の好ましいものは、構造単位 M1 が M1-1、M1-1 が

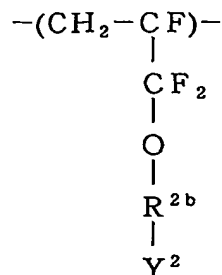


(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $Y^2$  は酸反応性基 ;  $R^{2a}$  は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3 ~ 20 の含フッ素アリーレン基 ;  $n_6$ 、 $n_9$  は 0 または 1 ;  $n_3$  は 0 ~ 2 の整数) である。

上記の構造単位 M1-1 はフッ素原子またはフルオロアルキル基を含むものであっても、含まないものであっても良い。

中でも、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$  のいずれかがフッ素原子であるか、または  $R^{2a}$  が炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3 ~ 20 の含フッ素アリーレン基であることが透明性や耐ドライエッチ性の面で好ましい。

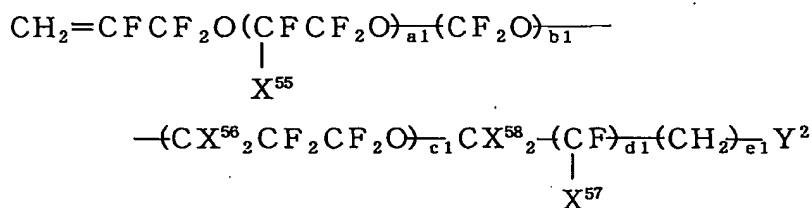
なかでも構造単位 M1-1 の好ましいものとしては、M1-1a



(式中、 $Y^2$  は酸反応性基、 $R^{2b}$  は炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3 ~ 20 の含フッ素アリ

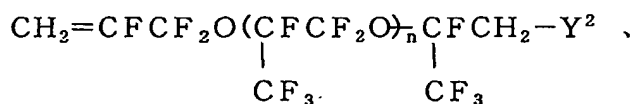
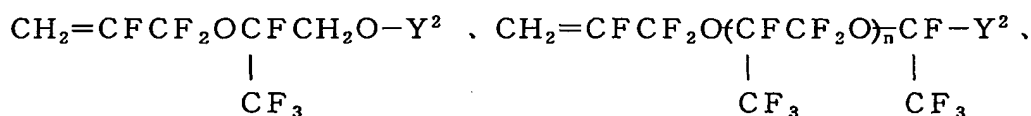
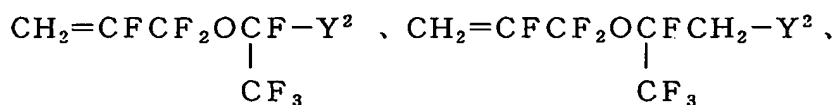
ーレン基)である。

上記、構造単位 M1-1a を構成する単量体として好ましい具体例は、

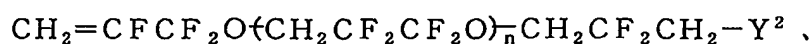
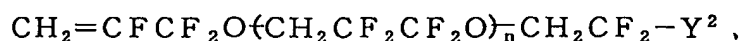
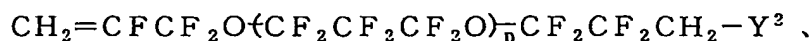
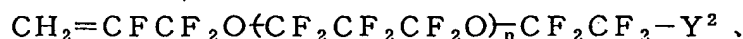
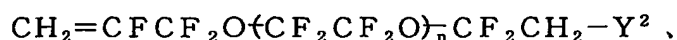
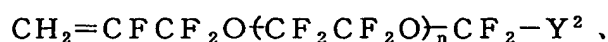


( $a1+b1+c1:0\sim30$ 、 $d1:0$ または $1$ 、 $e1:0\sim5$ 、 $\text{X}^{55}:\text{F}$ または $\text{CF}_3$ 、 $\text{X}^{58}:\text{H}$ または $\text{F}$ 、 $\text{X}^{57}:\text{H}$ 、 $\text{F}$ または $\text{CF}_3$ 。ただし、 $\text{X}^{58}$ が $\text{H}$ の場合、 $a1+b1+c1+d1$ が $0$ でない)、

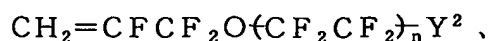
さらに具体的には、

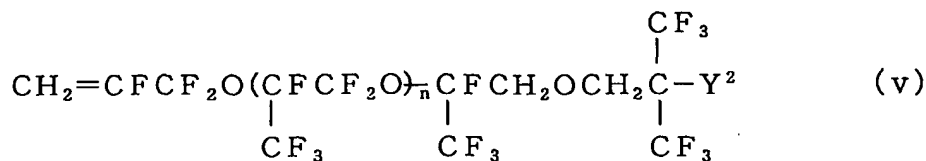


( $n:1\sim30$ の整数)

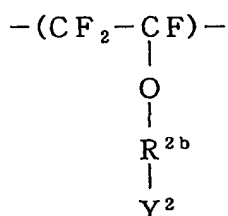


( $n:1\sim30$ の整数)



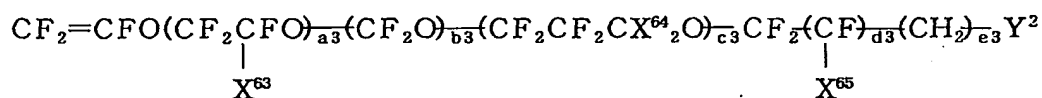


構造単位 M1-1 の好ましいもう一つのもとしては、M1-1b

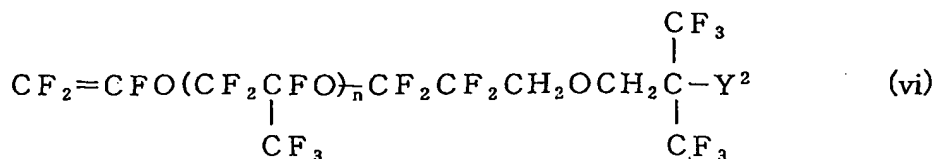
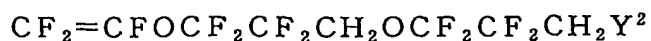
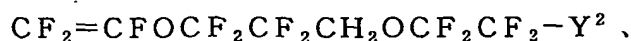
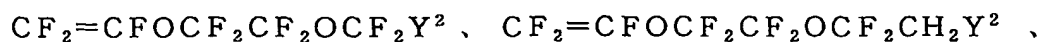
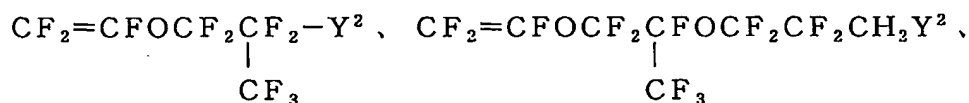
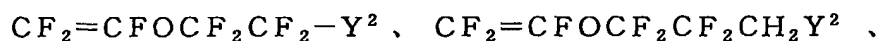


(式中、 $\text{Y}^2$  は酸反応性基、 $\text{R}^{2b}$  は炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基) である。

上記、構造単位 M1-1b を構成する単量体として好ましい具体例は、



( $a3+b3+c3:0\sim30$ ,  $d3:0\sim2$ ,  $e3:0\sim5$ ,  $\text{X}^{63}$ ,  $\text{X}^{65}:\text{F}$  または  $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^{64}:\text{H}$  または  $\text{F}$ )、  
さらに具体的には、





などがあげられる。

前述に示した構造単位 M1-1a、構造単位 M1-1b 以外の構造単位 M1-1 の好ましい単量体としては、たとえば  $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{Rf}-\text{Y}^2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Rf}-\text{Y}^2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Rf}-\text{Y}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{Rf}-\text{Y}^2$

(Rf は式(2)の Rf<sup>2</sup> と同じ)

などがあげられ、より具体的には、

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Y}^2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Y}^2$ 、

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{Y}^2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_2\underset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{CH}_2\text{Y}^2$ 、

$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{Y}^2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{CH}_2\text{Y}^2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2-\text{Y}^2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Y}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Y}^2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Y}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Y}^2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Y}^2$

などがあげられる。

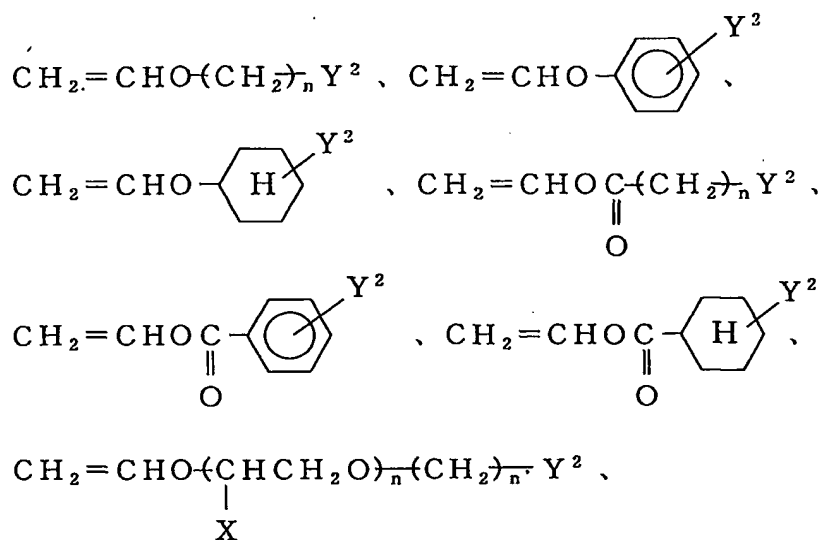
また、構造単位 M1 はフッ素を含まないエチレン性単量体であっても良く、その場合、M1 を構成するエチレン性単量体の好ましいものは

$\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{R}^{30}-\text{Y}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOC}-\text{R}^{31}-\text{Y}^2$ 、  
 $\text{O}$

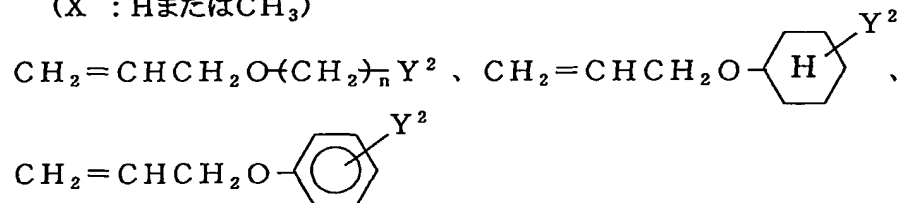
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{R}^{32}-\text{Y}^2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^{33}-\text{Y}^2$

(R<sup>30</sup>~R<sup>33</sup> は 2 価の炭化水素基、例えば 2 価のアルキレン基、2 価の複環構造を除く脂環式炭化水素、2 価の芳香族炭化水素、酸素、窒素、イオウなどを含む複環構造を除く炭化水素基など)、

より具体的には、

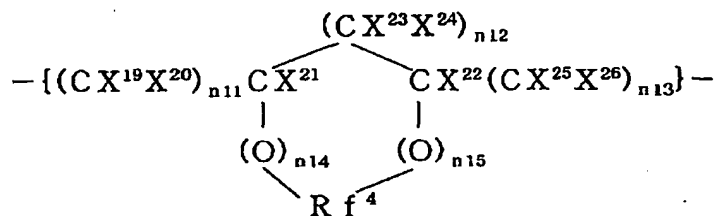


(X : HまたはCH<sub>3</sub>)



などがあげられる。

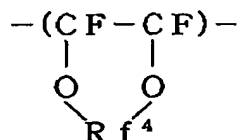
酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)を構成する構造単位M2は主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する構造単位であり、好ましいものとしては、構造単位M2-1



(式中、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup>、X<sup>23</sup>、X<sup>24</sup>、X<sup>25</sup>、X<sup>26</sup>は同じかまたは異なりHまたはF；X<sup>21</sup>、X<sup>22</sup>は同じかまたは異なりH、F、ClまたはCF<sub>3</sub>；Rf<sup>4</sup>は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；n12は0～3の整数；n11、n13、n

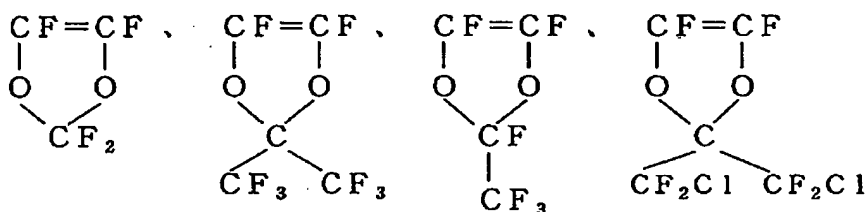
14、 $n_{15}$ は同じかまたは異なり 0 または 1 の整数)

構造単位 M2-1 の好ましい具体例としては、構造単位 M2-1a



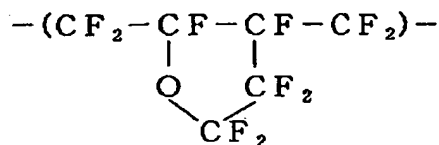
(式中、 $\text{Rf}^4$  は炭素数 1~10 の含フッ素アルキレン基) で示される構造単位が挙げられ、

これらの構造単位 M2-1a 構成する単量体としては、

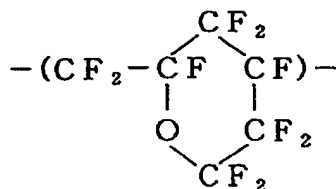


などが具体的に例示でき、構造単位 M1 を構成する単量体と共重合することによって得られる。

構造単位 M2-1 のもう一つの好ましい具体例としては、構造単位 M2-1b



または構造単位 M2-1c

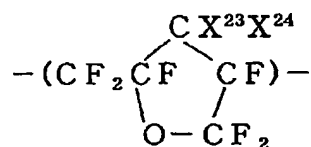


で示される構造単位であることが好ましい。

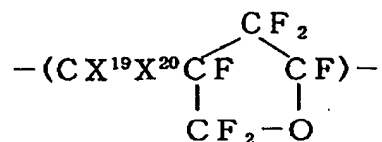
これらの構造単位 M2-1b、構造単位 M2-1c を構成する単量体としては、具体的には、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$

CF<sub>2</sub> のジエン化合物を共重合成分に用いて、環化重合して得られたものである。

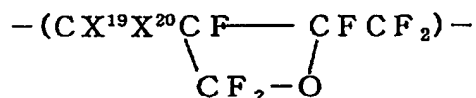
さらに、構造単位 M2-1 の好ましい具体例として構造単位 M2-1d が式 III-(3)-4 :



または構造単位 M2-1e :



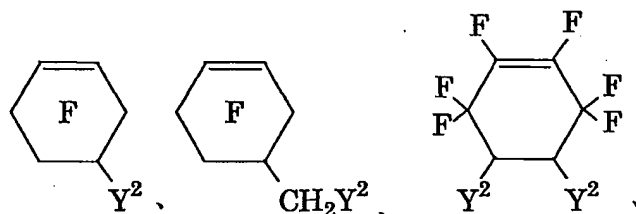
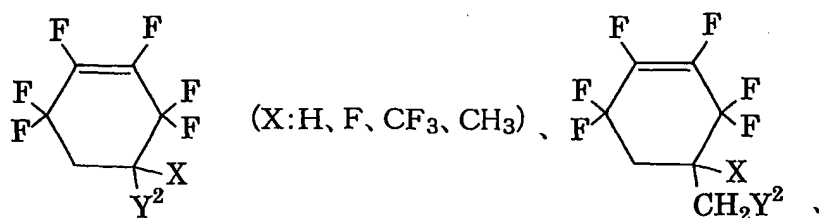
または構造単位 M2-1f



(式中、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup>、X<sup>23</sup>、X<sup>24</sup> は H または F) で示される構造単位が挙げられる。

構造単位 M2-1d、構造単位 M2-1e、構造単位 M2-1f は具体的には CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF=CX<sup>19</sup>X<sup>20</sup> (式中、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup> は H または F) で示されるジエン化合物を用いて、環化重合してえられたものである。さらに、具体的には、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF=CH<sub>2</sub> のジエン化合物を用いて、環化重合してえられたものである。

さらに、そのほか含フッ素脂肪族環状の構造単位を構成する単量体としては、

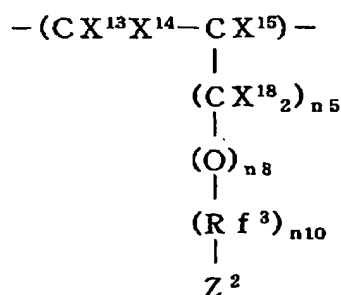


(Y<sup>2</sup>は酸反応性基)

などもあげられる。

酸反応性を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位Nは任意成分であり、M1、M2と共重合可能な含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位から選ばれるものである。

構造単位Nの好ましいものはN-1、



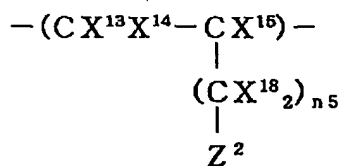
(式中、X<sup>13</sup>、X<sup>14</sup>、X<sup>18</sup>は同じかまたは異なりHまたはF；X<sup>15</sup>はH、FまたはCF<sub>3</sub>；Z<sup>2</sup>はH、FまたはCl；Rf<sup>3</sup>は同じかまたは異なり炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基；n<sub>5</sub>は同じかまたは異なり0～2の整数；n<sub>10</sub>は同じかまたは異なり0または1、ただしn<sub>10</sub>が0の場合、X<sup>13</sup>、X<sup>14</sup>、X<sup>18</sup>、Z<sup>2</sup>の少なくとも1つがフッ素原子かまたはX<sup>15</sup>がフッ素原

子または  $\text{CF}_3$ )

である。

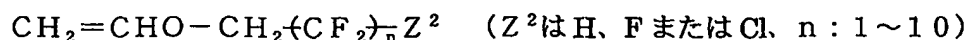
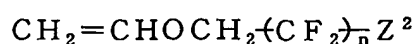
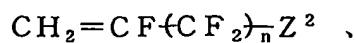
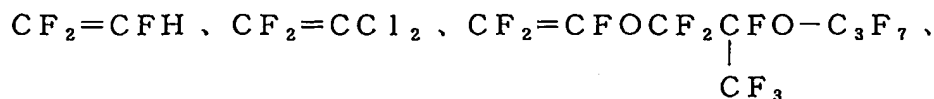
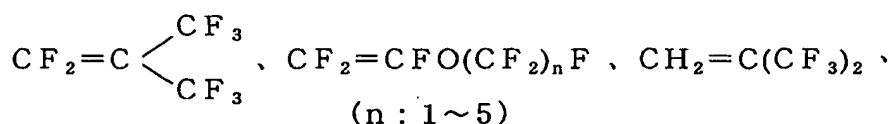
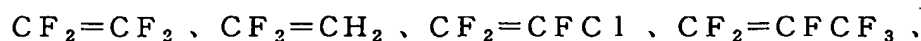
構造単位 N-1 は官能基を有さない含フッ素単量体の構成単位であり、重合体の機械的特性、ガラス転移点を目的に応じて調整できる点で好ましい。さらに、重合体全体のフッ素含有量も調整でき、重合体に透明性付与が可能となる点で好ましい成分である

さらに構造単位 N-1 は構造単位 N-1a、



(式中、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{14}$ 、 $\text{X}^{18}$ 、は同じかまたは異なり H または F； $\text{X}^{15}$  は H、F または  $\text{CF}_3$ ； $\text{Z}^2$  は H、F または Cl； $n5$  は同じかまたは異なり 0~2 の整数、ただし  $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{14}$ 、 $\text{X}^{18}$ 、 $\text{Z}^2$  の少なくとも 1 つがフッ素原子か  $\text{X}^{15}$  がフッ素原子または  $\text{CF}_3$ ) が好ましい。

構造単位 N-1、N-1a を構成するの好ましい単量体の具体例としては

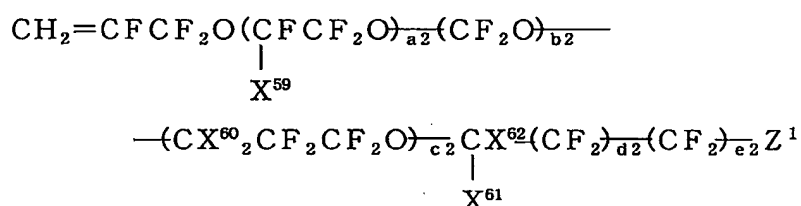


などがあげられる。

また、構造単位 N が、構造単位 M1 に用いた官能基 Y<sup>2</sup> 以外の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来するもの、構造単位 N-2 であっても良い。

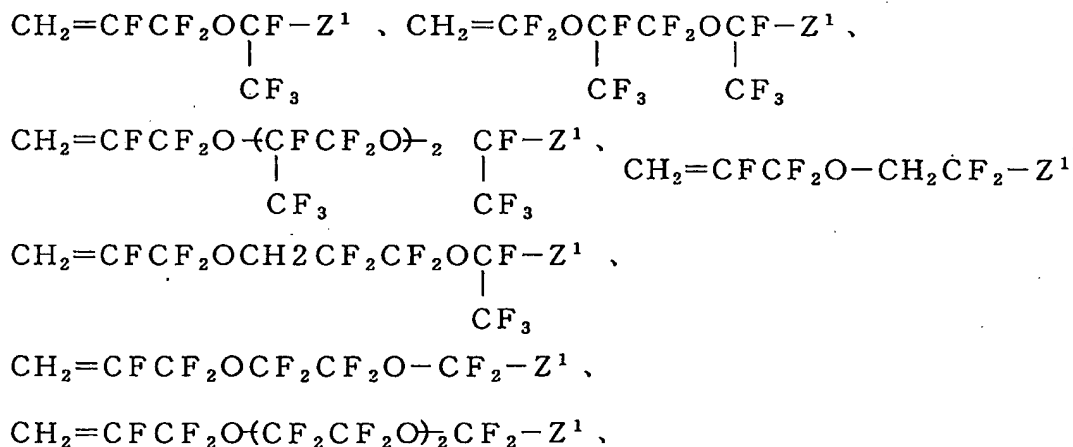
構造単位 N-2 は、酸に解離または分解反応はしないがフッ素ポリマーに溶解性や架橋性、基材との密着性を付与・調整できる官能基を有するもので含フッ素単量体の構成単位として好ましいものである。

構造単位 N-2 を構成する単量体として好ましい具体例は、



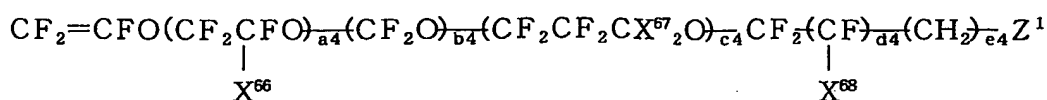
(a2+b2+c2:0~30、d2:0または1、e2:0~5、X<sup>59</sup>:FまたはCF<sub>3</sub>、X<sup>60</sup>、X<sup>62</sup>:HまたはF、X<sup>61</sup>:H、FまたはCF<sub>3</sub>。ただし、X<sup>61</sup>、X<sup>62</sup>がHの場合、a2+b2+c2+d2+e2が0でない)、

さらに具体的には、



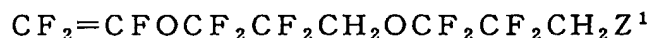
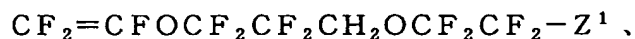
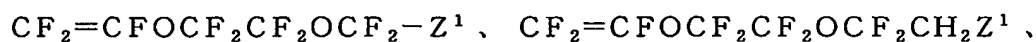
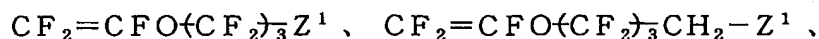
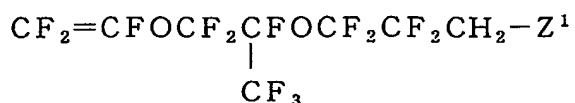
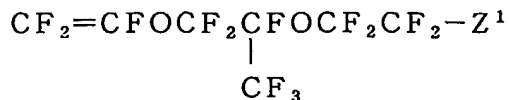
(Z<sup>1</sup> は Y<sup>2</sup> 以外の官能基)

さらに、



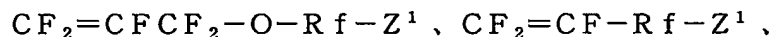
(a4+b4+c4:0~30、d4:0~2、e4:0~5、X<sup>66</sup>、X<sup>68</sup>:FまたはCF<sub>3</sub>、X<sup>67</sup>:HまたはF)、

さらに具体的には、



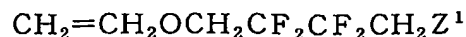
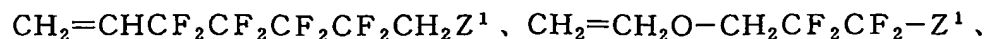
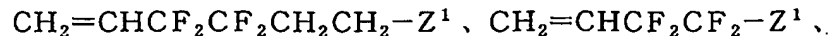
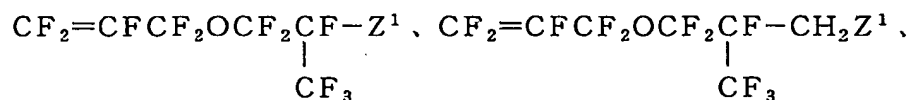
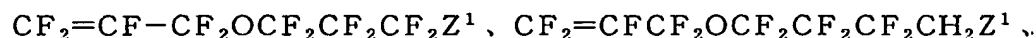
などが挙げられる。

またさらに、



(Rfは炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基)

などがあげられ、より具体的には、



(Z<sup>1</sup>は酸により解離または分離反応しない官能基)



などがあげられる。

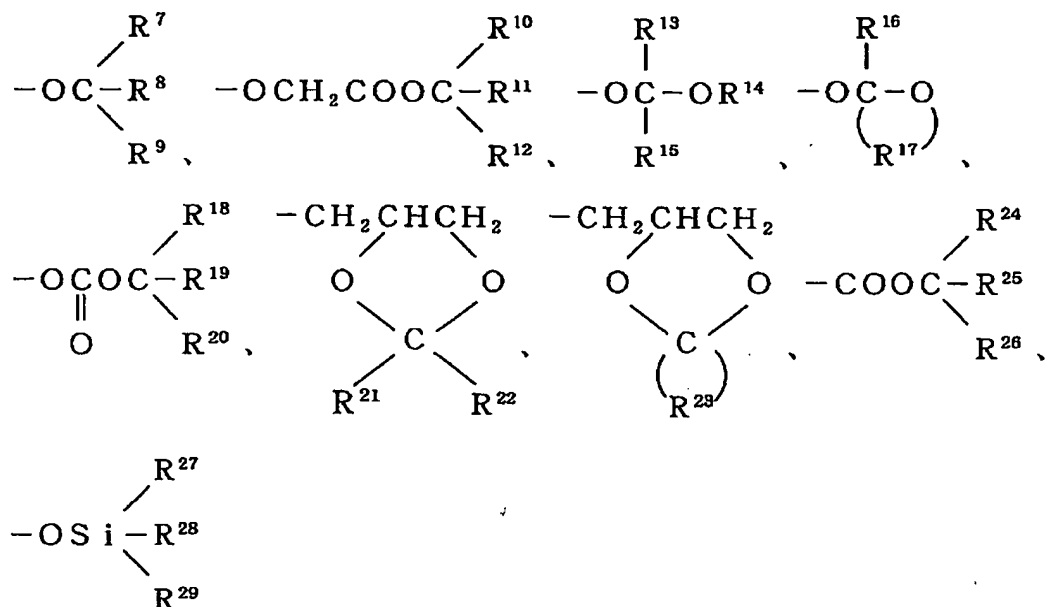
本発明のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー材料は酸反応性基 $Y^2$ を有する含フッ素ポリマーからなる。酸反応性基 $Y^2$ とは詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

① 酸解離性または酸分解性の官能基：

酸解離性または酸分解性の官能基は、酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により、アルカリ系の現像液に可溶化させることができる官能基である。

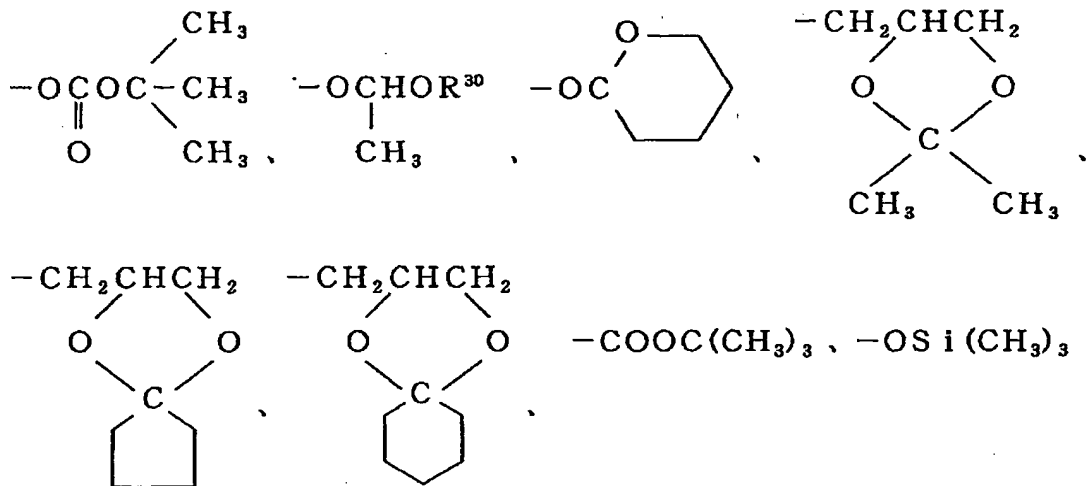
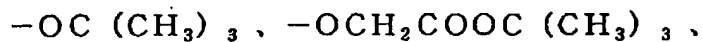
具体的には、酸またはカチオンの作用により $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基などに変化する能力をもち、その結果フッ素重合体自体がアルカリに溶解するものである。

それによってポジ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。酸解離性または酸分解性の官能基は具体的には、



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、

$R^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基；  
 $R^{13}$ 、 $R^{16}$  は H または炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基； $R^{17}$ 、  
 $R^{23}$  は炭素数 2 ～ 10 の 2 価の炭化水素基）  
 が好ましく利用でき、さらに具体的には



( $R^{30}$  は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基)

などが好ましく例示される。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーは、前述のポジ型フォトレジストに用いられる。酸解離性または酸分解性官能基は、前述の保護基とも呼ばれ、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体は、アルカリ不溶または難溶であるが、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により解離または分解し、含フッ素ポリマー(A)がアルカリ可溶と変化する機能を有するものであり、さらに含フッ素ポリマー(A)中の官能基の分解により発生した脱離基からも酸が発生し、さらに分解反応を促進させる効果を有するものである。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーにおいて、構造単位 M1、M2 および N の比

率は組成物の種類、狙いとする機能、官能基 $Y^2$ の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば酸との反応後の含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位M1が5~100モル%、好ましくは10~100モル%、特に好ましくは20~100モル%存在し、構造単位M2と構造単位Nの合計が0~95モル%、好ましくは0~90モル%、特に好ましくは0~80モル%存在することが好ましい。

## ② 酸縮合反応性の官能基：

酸縮合反応性の官能基は、酸反応前はアルカリ（または溶剤）に可溶であるが酸の作用により、重合体自体をアルカリ系の現像液（または前述と同じ溶剤）に不溶化させることができる官能基である。

具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、いずれにしてもその結果、重合体自体はアルカリ（または溶剤）に不溶となるものである。

酸縮合性の官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

使用する場合、架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

これらの酸により縮合反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、ネガ型フォトレジストに用いられる。酸

による縮合反応性の官能基は、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により縮合・重縮合反応または転位反応を起こすものであって、それによって自己架橋反応、分子内転位反応、架橋剤を含む組成物により架橋剤との架橋反応などが起こり、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体、現像液(アルカリまたは溶剤)に可溶であったものが、不溶または難溶化させる機能を有するものである。

またさらに本発明の縮合反応性の官能基は、酸との反応前、それ自体アルカリや溶剤などの現像液に対して可溶化する機能を付与できるもの(例、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ など)がなかでも好ましいが、酸により縮合反応(架橋反応)して現像液に不溶化する機能のみ( $-\text{CN}$ 、エポキシ基など)を有するものであってもよい。この場合現像液に対して可溶化する機能を有する他の官能基と組み合わせ使用したり、含フッ素ポリマーの骨格自体を現像液に可溶化できる構造とすることでネガ型フォトレジストとして利用できる。

なかでも特に酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、酸との反応前にはアルカリ水溶液可溶性のポリマーであることが好ましく、現像液に溶剤(特に可燃性溶剤)を用いず水系での現像プロセス(溶解プロセス)が可能となり、安全性、環境面で有利となる。

アルカリ水溶液可溶性を与えるためには構造単位M1が5~100モル%、好ましくは10~100モル%、特に好ましくは20~100モル%存在し、構造単位M2と構造単位Nの合計が0~95モル%、好ましくは0~90モル%、特に好ましくは0~80モル%存在することが好ましい。

これらの酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマーにおいて、構造単位 M1、M2 および N の比率は組成物の種類、狙いとする機能、官能基 Y<sup>2</sup> の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば酸との反応前の含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位 M1 が 5～100 モル %、好ましくは 10～100 モル %、特に好ましくは 20～100 モル % 存在し、構造単位 M2 と構造単位 N の合計が 0～95 モル %、好ましくは 0～90 モル %、特に好ましくは 0～80 モル % 存在することが好ましい。

これらの酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) の分子量は用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で 1000～1000000 の範囲から選択できるが、好ましくは、3000～700000、さらにに好ましくは 5000～500000 程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態として薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは 200000 以下、特に好ましくは 100000 以下である。

これらの酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) の具体的な構造単位 M1、M2、N の組み合わせは、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、融点など）、機能（透明性、耐ドライエッチ性）によって種々選択できる。

通常、構造単位 M1 側で酸解離性または酸分解性の機能や架橋性（つまり分解の前後で機能や性状が変化する機能）をもたせ、構造単位 M2 さらに要すれば構造単位 N でその他の機能、性状をコントロールする。これらの機能、

性状のバランスは、構造単位 M1、M2、N のそれぞれの種類、存在比率などを選択して調整するものである。

これら主鎖に含フッ素脂肪族環状の重合体は構造的には嵩高く、自由体積が大きく、フッ素含有率も高いため、

- ・ガラス転移点が高く機械的物性が良好、
- ・耐熱性が良好、
- ・広い波長範囲で透明性が高い、
- ・低屈折率、
- ・耐ドライエッチ性が良好

などの特徴があり好ましい。それに加えて、官能基 Y<sup>2</sup>の酸と反応する機能や酸との反応後に、含フッ素重合体が

- ・アルカリ水溶液への親和性、溶解性の付与、
- ・溶剤可溶性、親水性等の付与、
- ・基材などへの密着性、接着性の付与、
- ・架橋性の付与

などの機能を獲得できるため好ましく、レジスト用ポリマー、特に F2レジスト用ポリマーとして好適である。

たとえば、レジスト、特に F2レジスト用途を狙いとして真空紫外領域での透明性を目的とする場合、M1、M2、Nを含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましい。こうして得られた含フッ素ポリマーは耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、特に、これら主鎖に含フッ素脂肪族環状ポリマーが真空紫外領域の透明性が高いことを見出した。そのため、レジスト、特に F2レジスト関連用途に有用である。

また一方、上記環状構造の優れた特徴を発揮させるためには、構造単位 M2 が 30～99 モル %、好ましくは 40～99 モル %、特に好ましくは 60～99 モル % 存在し、構造単位 M1 と N の合計が 1～70 モル %、好ましくは 1～60 モル %、特に好ましくは 1～40 モル % 存在することが好ましい。

本発明Ⅲの化学増幅型レジスト組成物に用いる含フッ素ポリマーはいずれも酸反応性の官能基  $Y^2$  を有することに特徴がある。含フッ素重合体にこれら官能基を導入する方法としては、あらゆる方法が利用可能であるが、一般には、

- ① 官能基  $Y^2$  を有する単量体を予め合成し重合して得る方法、
  - ② 一旦、他の官能基を有する重合体を合成しその重合体に高分子反応により官能基変換し官能基  $Y^2$  を導入する方法
- などが採用できる。

たとえば、②の方法で酸解離性または酸分解性の官能基を導入する例として、一旦、OH基を有する含フッ素重合体を作製した後、トルエンスルホン酸類などの酸の存在下、エチルビニルエーテル、ジヒドロピランなどのビニルエーテル類を反応させて酸分解性の官能基（ケタール類）を導入する方法；1，2-ジオールを有する含フッ素重合体にケトン類を反応させて、酸分解性の官能基（環状のアセタール化合物）を得る方法などが採用できる。

本発明の組成物に用いる含フッ素ポリマー(A)は、それぞれ構成単位に相当する官能基  $Y^2$  を有するエチレン性単量体(M1)、環構造を形成する環状モノマーまたはジエ

ン化合物(M2)、必要に応じて任意成分(N)に相当する含フッ素エチレン性単量体を、公知の種々の方法で(共)重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明Ⅲの化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

本発明Ⅲの化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)の例示としては、第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明Ⅲの化学増幅型フォトリジスト組成物における光酸発生剤(B)の含有量は、第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示した比率と同様



のものが好ましく適用される。

また本発明Ⅲのフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添加してもよい。

添加する有機塩基としては第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

有機塩基の添加量は、第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示した添加比率と同様のものが好ましく適用される。

これら有機塩基の添加によって第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示したと同様の効果を本発明のレジスト組成物に与えるものである。

また、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

使用する架橋剤としては特に制限なく、第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明のフォトレジスト(特にネガ型)組成物における、架橋剤の含有割合は、第Ⅰの発明の開示(発明Ⅰ)における化学増幅型レジスト組成物で示した使用量と同様のものが好ましく適用される。

本発明のフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。

これらの添加剤の具体例は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これら添加剤を用いる場合、それらの添加量は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示した使用比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明 III の化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤 (C) は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A)、光酸発生剤 (B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性（表面平滑性、膜厚の均一性など）を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

好ましい溶剤 (C) としては、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これらの溶剤 (C) の存在比率は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示した存在比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明 III の化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられ、そのパターン形成方法は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様の方法が好ましく適用できる。

なかでも本発明の化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後 0.1  $\mu\text{m}$  のテクノロジーノート

を目指して開発中の $F_2$ レーザー（157nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものを基材に被覆してなる被膜に関する。

本発明Ⅲの被膜は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものであって、該含フッ素ポリマーが真空紫外領域での光に対して透明性の高いものを被覆した被膜である。

本発明Ⅲの被膜に用いられる酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマーは157nmでの分子吸光度係数が $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5\mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものである。

これらの真空紫外領域での透明性の高い含フッ素ポリマーを基材に被覆した被膜は、 $F_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスにおいて、レジスト被膜（感光層）として当然有用であるが、それ以外に $F_2$ リソグラフィーに用いるベリクル用途や、レンズなどの周辺光学部品やシリコンウェハーの反射防止膜、レンズや周辺光学部品の非粘着防汚膜などに利用できるため好ましい。

本発明Ⅲの被膜は、目的、狙い、用途に従ってあらゆる基材に施すことができる。特に透明性を必要とする用途、光学用途では、シリコンウェハー、ガラス、LiF、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、などの無機系基材、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂、その他金属系基材などにも施される。

膜厚は、目的、用途に応じて広く選択できるが、透明性を狙いとする用途に利用する場合は、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、好

ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.3\mu\text{m}$ 以下の薄膜であることが好ましい。

さらに本発明Ⅲの被膜をフォトレジストのレジスト被膜（感光層）として用いる場合は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布し、成膜した被膜であることが好ましい。

本発明Ⅲのレジスト被膜は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物をスピコート等の塗装方法によってシリコンウエハーのような支持体上に塗布し、乾燥することによって形成され、被膜中には、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)、光酸発生剤(B)、その他の添加物など固形分成分が含まれている。

本発明Ⅲのレジスト被膜の膜厚は、通常 $1.0\mu\text{m}$ 以下の薄層被膜であり、好ましくは $0.5\sim 0.1\mu\text{m}$ の薄膜である。

さらに本発明Ⅲのレジスト被膜は、真空紫外領域の透明性が高いものが好ましく、具体的には $157\text{nm}$ 波長の分子吸光度係数が $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5\mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらには $1.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $\text{F}_2$ レーザー（ $157\text{nm}$ ）の光線を用いるリソグラフィーフォープロセスに効果的に利用できる点で好ましい。

なお、本発明のレジスト被膜が施される基材は、従来レジストが適用される各種基材が同様に利用できる。たとえばシリコンウエハー、有機系または無機系反射防止膜が設けられたシリコンウエハー、ガラス基板などのいずれでもよい。特に有機系反射防止膜が設けられたシリコンウエハー上での感度、プロファイル形状が良好である。

なお、この第Ⅲの発明に直接係わる実施例は実施例10、

11、23および24である。

発明の第Ⅳの開示（発明Ⅳ）は、酸反応性官能基を有する特定の含フッ素ポリマーをバインダーとして含有する化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

化学増幅型フォトレジストは樹脂（ポリマー）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（postexposure bake：PEB）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。

化学増幅型ポジ型レジストには樹脂成分がアルカリ可溶性であり、かかる樹脂成分および酸発生剤に加えて、酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有し、それ自体ではアルカリ可溶性樹脂に対して溶解抑止能をもつが、酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性となる溶解抑止剤を含有するものと、樹脂成分が酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有しそれ自体ではアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

第Ⅳの発明（発明Ⅳ）の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型に対応できるものであり、  
（A）酸解離性または酸分解性基を有する含フッ素ポリマ

ー、

（B）光酸発生剤、

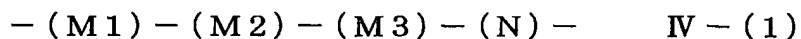
## (C) 溶剤

からなる組成物である。

本発明者らは特定の酸解離性または酸分解性基を有する含フッ素エチレン性単量体と脂環式単量体からなる特定の含フッ素ポリマー(A)が真空紫外領域の光に対して透明性が特に高く、耐エッチング性、酸との反応性、現像液溶解性などのレジスト特性に優れていることを見出した。

第IVの発明(発明IV)の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる、酸反応性基を有する含フッ素ポリマーは

式IV-(1)：



- ① 構造単位M1が酸解離性または酸分解性の官能基であって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、
- ② 構造単位M2が脂環式単量体に由来する構造単位、
- ③ 構造単位M3は含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位
- ④ 構造単位NはM1、M2、M3と共重合可能なエチレン性単量体の構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2+M3=100$ モル%としたとき $M1/M2/M3$ は $1\sim 98/1\sim 98/1\sim 98$ モル%比であり、構造単位M1を $1\sim 98$ モル%、構造単位M2を $1\sim 98$ モル%、構造単位M3を $1\sim 98$ モル%および構造単位Nを $0\sim 97$ モル%含んでなる含フッ素ポリマーである。

酸解離性または酸分解性の官能基のうち、酸の作用によって分解し、カルボキシル基に変化する官能基とフッ

素原子、フルオロアルキル基を同時に含有する特定のエチレン性単量体由来の構造単位M1を有することがポリマーの特徴であり、それによって、カルボキシル基の良好なアルカリ水溶液（現像液）可溶性を利用して、高感度のポジ型レジストが得られると同時に、フッ素原子、フルオロアルキル基の効果により、従来のアクリル系単量体の構造単位に比べて、真空紫外領域での透明性が良好となり、F2レジスト用としても有利となることを見出した。

また、脂環式単量体も構造単位(M2)を有することで、耐ドライエッチ性の良好なレジスト被膜となる。

さらに、含フッ素エチレン性単量体の構造単位M3を必須成分として含めることによってさらに、透明性の付与、耐ドライエッチ性の改善が達成できることを見出した。

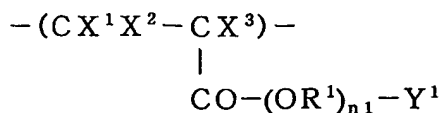
つまり、上記酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の構造単位M1と脂環式単量体の構造単位M2と含フッ素エチレン性単量体の構造単位M3を同時に含有する含フッ素ポリマーによって、真空紫外領域での透明性、耐ドライエッチ性、露光感度、現像液溶解性などレジストとしての必要な機能を得ることが出来るものである。

次に、各構造単位について以下に具体的に述べる。

酸解離性または酸分解性の酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)の好ましいもの第1は、含フッ素アクリル系重合体であり、

構造単位M1がM1-1、

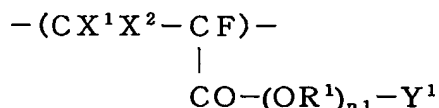
M1-1が



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^3$  は同じかまたは異なり H、Cl、 $\text{CH}_3$ 、F または  $\text{CF}_3$  ;  $Y^1$  は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基 ;  $R^1$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $n1$  は 0 または 1、ただし  $n1$  が 0、または  $R^1$  中にフッ素原子を含まない場合は  $X^1$  または  $X^2$  の少なくとも 1 つはフッ素原子であるかまたは  $X^3$  がフッ素原子または  $\text{CF}_3$  ) である。

つまり主鎖および／または側鎖にフッ素原子、フルオロアルキル基を有する含フッ素アクリル系の単量体であって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する構造単位である。

中でもとくに下記の M1-1a

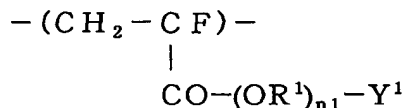


(式中、 $X^1$ 、 $X^2$  は同じかまたは異なり H または F ;  $Y^1$  は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基 ;  $R^1$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $n1$  は 0 または 1) が重合性もよく、従来のアクリル系重合体に比べて特に透明性、耐ドライエッチ性を改善できる点で、また更に耐熱性、機械的特性の点でも好ましい。



さらに好ましい具体例としては、

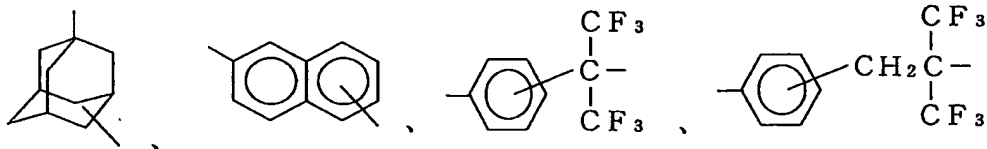
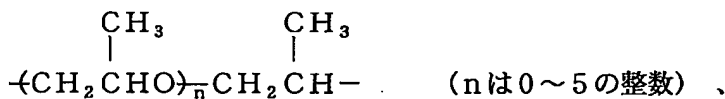
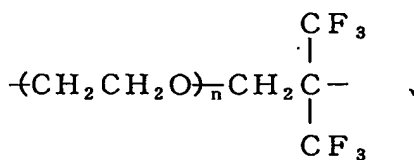
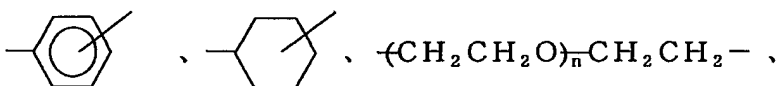
M1-1b、



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基; $n1$ は0または1)

M1-1、M1-1a、M1-1bにおいて $-\text{OR}^1-$ は有していてもなくてもよく、含む場合、 $\text{R}^1$ は前述の2価の炭化水素基や含フッ素アルキレン基から選ばれるものでよいが、好ましくは2価の炭化水素基、具体的には

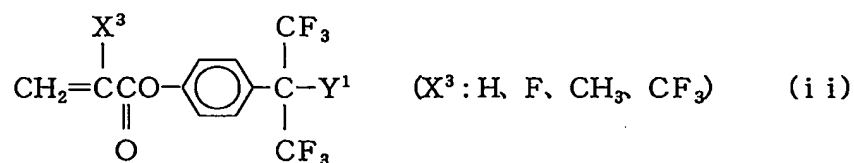
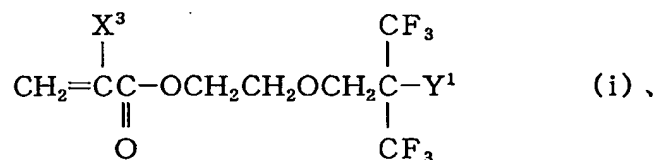
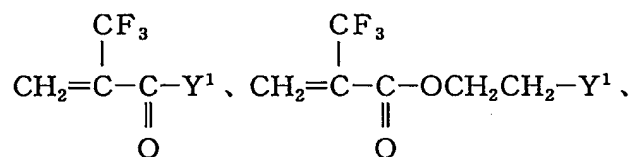
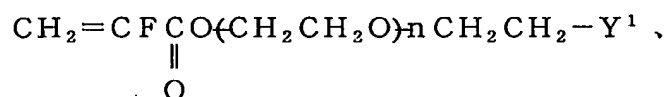
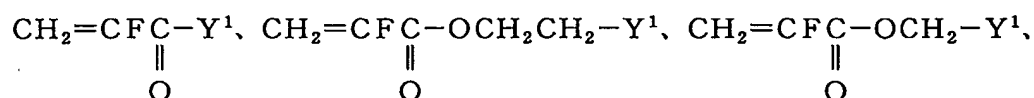
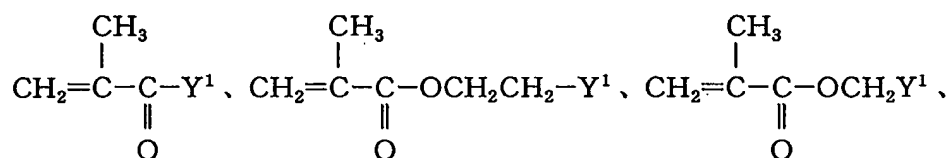
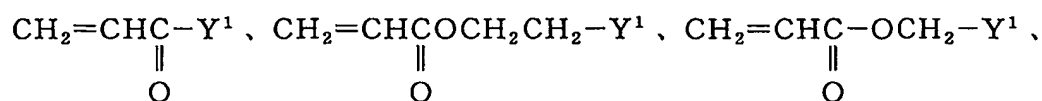
$-(\text{CH}_2)_n-$  (ただし  $n = 1 \sim 10$  の整数)、



などが好ましくあげられる。

ただし、 $-\text{OR}^1-$ は有していないか、 $\text{R}^1$ にフッ素原子を含まない場合は、前記構造単位M1-1における $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ のいずれかにフッ素原子またはフッ素を含む基を有するものである。

酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  を有するアクリル系の構造単位 M 1 - 1、M 1 - 1 a、M 1 - 1 b（以下、特に断らない限り、M 1 に代表させる）用の単量体の具体的としては、



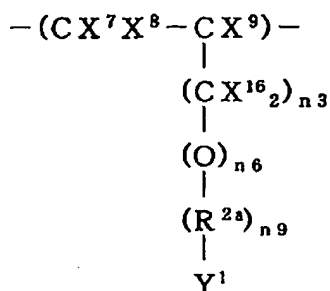
などがあげられる。

上記具体例のうち式 (i)、(ii) は文献、特許未記載の化合物であり、これらを用いた重合体も同様に文献、特許未記載の化合物である。

酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) において構造単位 M 1 の好ましいものの第 2 は、

含フッ素アリル系または含フッ素ビニル系単量体に由来する構造単位である。

具体的には M1 が M1-2、  
M1-2 が

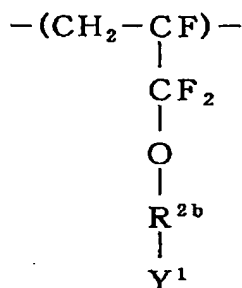


(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$  は同じかまたは異なり H または F;  $Y^1$  は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基;  $R^{2a}$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基;  $n_6$ 、 $n_9$  は 0 または 1;  $n_3$  は 0~2 の整数、ただし  $n_9=0$  であるか、 $R^{2a}$  がフッ素原子を含まない場合は  $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$  のいずれかにフッ素原子を含む) の構造単位である。

つまり、主鎖または側鎖にフッ素原子、フルオロアルキル基を有するアリル系、アリルエーテル系、ビニル系、ビニルエーテル系の単量体に由来し、酸で反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する構造単位であり、特にフッ素原子含有比率を向上させることができ、透明性、特に真空紫外領域の透明性を向上させることができる点で、さらに耐ドライエッチ性を向上させることができる点で好ましい。

上記、M1-2の構造単位においては $R^{2a}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基であること（ただし $n_9=1$ ）が透明性の面で特に好ましい。

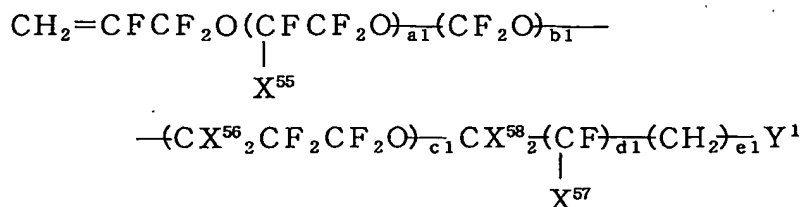
なかでも構造単位M1-2は、より具体的には、下記M1-2a



（式中、 $R^{2b}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基）

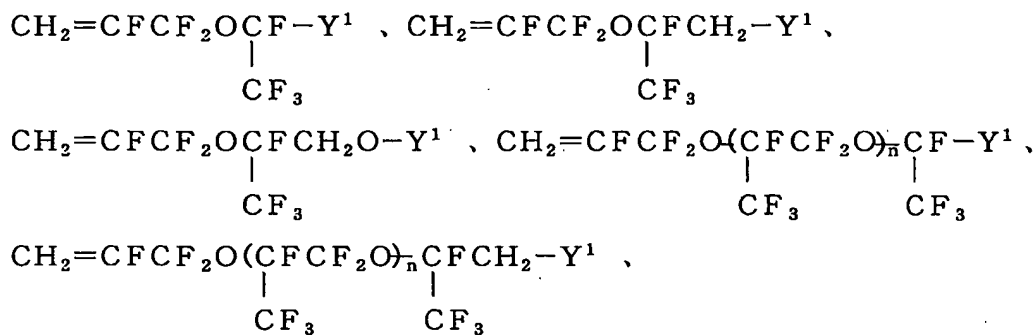
が好ましく、含フッ素エチレン性単量体など種々の他の単量体と共重合性も良好で、さらにポリマーの透明性、特に真空紫外領域の透明性を改善できる点で好ましく、さらに、 $R^{2b}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基であることが透明性の面で好ましい。

M1-2aを構成する単量体として好ましい具体例は、

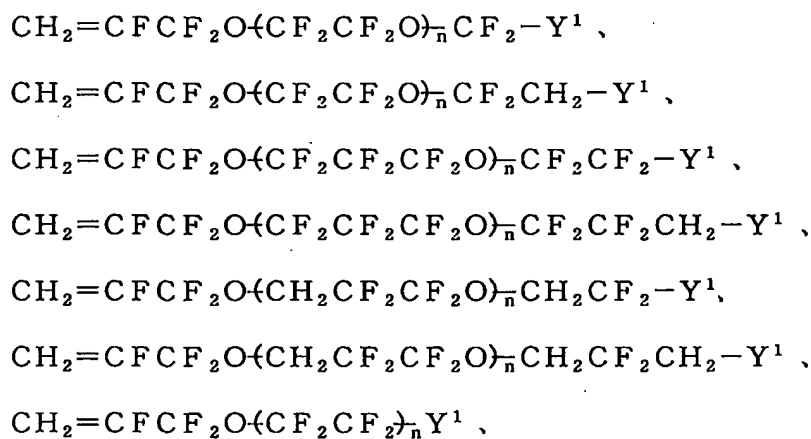


( $a1+b1+c1:0\sim30$ ,  $d1:0$ または $1$ ,  $e1:0\sim5$ ,  $\text{X}^{55}:\text{F}$ または $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^{56}, \text{X}^{58}:\text{H}$ または $\text{F}$ ,  $\text{X}^{57}:\text{H}, \text{F}$ または $\text{CF}_3$ , ただし $\text{X}^{58}$ が $\text{H}$ の場合、 $a1+b1+c1+d1$ が $0$ ではない),

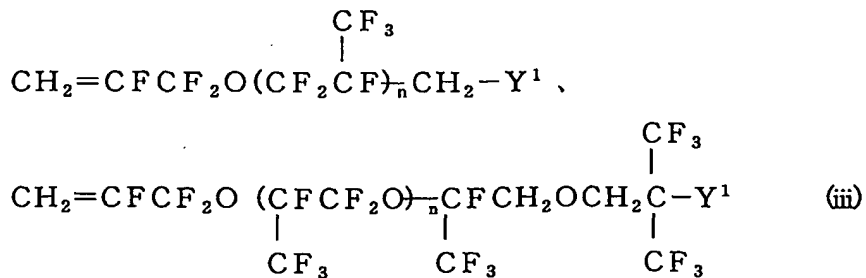
さらに具体的には、



( $n:1\sim30$ の整数)



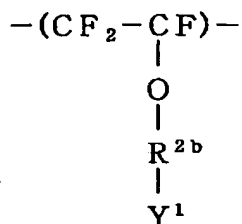
( $n:1\sim30$ の整数)



また構造単位 M1-2 のもう一つの好ましい具体例とし

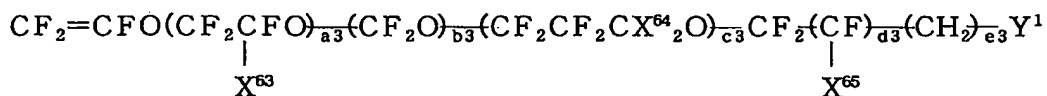
ては、下記構造単位 M1-2b

構造単位 M1-2bは



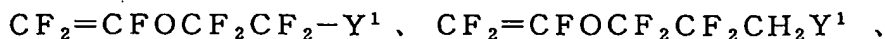
(式中、 $\text{R}^{2b}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基; $\text{Y}^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基)が好ましく、他の含フッ素エチレン性単量体と共重合性も良好で、さらにポリマーの透明性、特に真空紫外領域の透明性を改善できる点で好ましく、さらに、 $\text{R}^{2b}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基であることが透明性の面で好ましい。

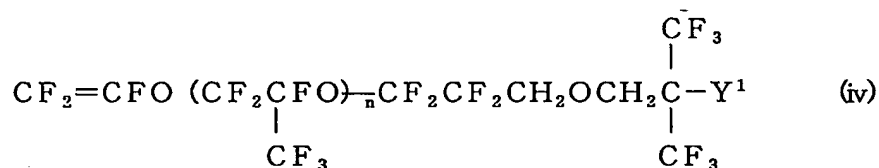
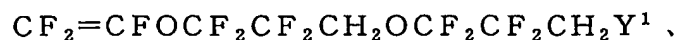
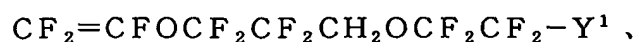
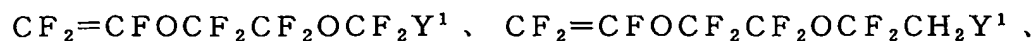
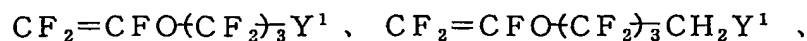
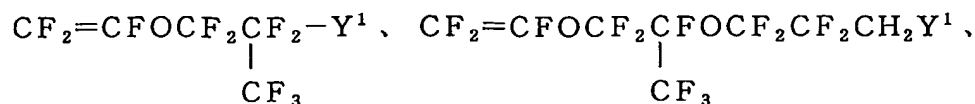
M1-2bを構成する単量体として好ましい具体例としては、



( $a3+b3+c3:0\sim30$ ,  $d3:0\sim2$ ,  $e3:0\sim5$ ,  $\text{X}^{63}$ ,  $\text{X}^{65}$ :Fまたは $\text{CF}_3$ ,  $\text{X}^{64}$ :HまたはF)、

さらに具体的には、

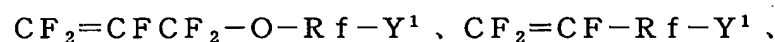




などがあげられる。

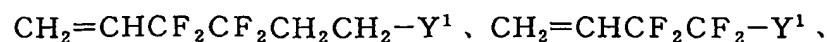
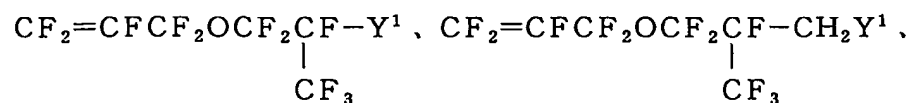
これらの具体例のうち式(iii)、(iv)は文献、特許未記載の化合物であり、これらを用いた重合体も同様に文献、特許未記載の化合物である。

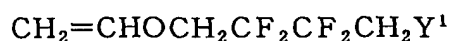
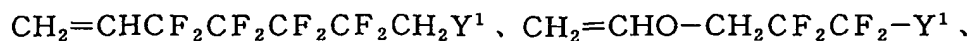
M1-2を構成する単量体として、前述のM1-2a、M1-2bに示した好ましい具体例以外の好ましい単量体としては、たとえば



(RfはM1-2bのR<sup>2b</sup>と同じ)

などがあげられ、より具体的には、



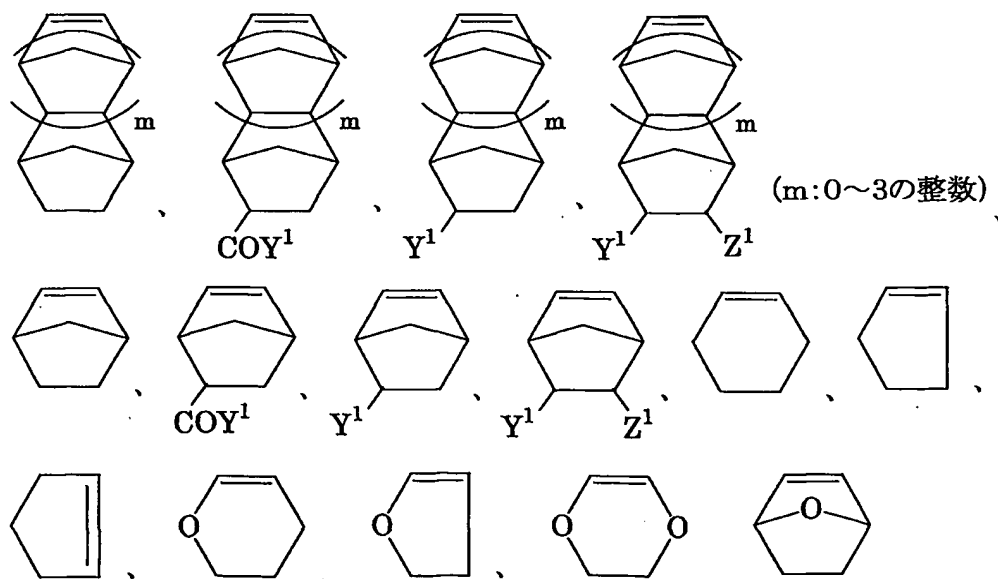


などがあげられる。

酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2は脂肪族環状構造を有する構造単位であり、主鎖中に環構造を有するものであっても、側鎖に環構造を持っている構造単位でも良い。これらの環構造によって酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)に良好な耐ドライエッチ性を付与できる点で好ましい。

なかでも特に主鎖に環構造を有する構造単位がポリマーのガラス転位温度を高く設定できる点で、耐ドライエッチ性の点で好ましい。

主鎖に環状構造を形成する単量体の具体例としては、脂環式炭化水素類

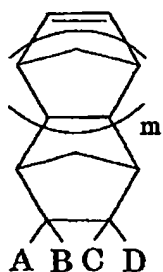


(Z¹は、構造単位M1中の官能基以外の官能基)

含フッ素脂環式単量体：

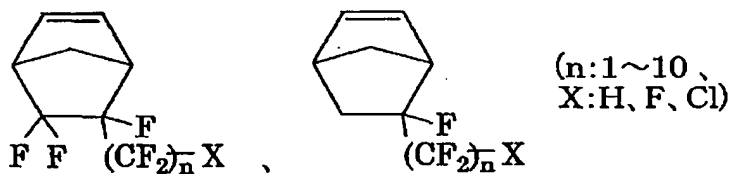
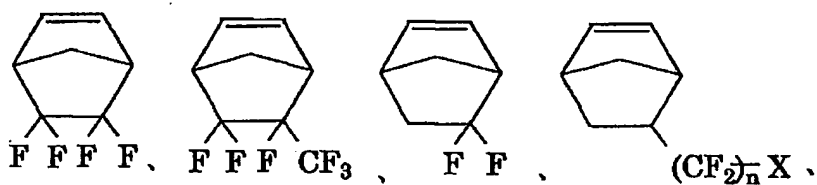
式(9)：





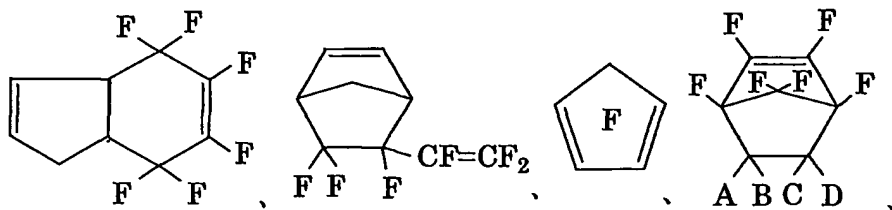
(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、mは0~3の整数。ただし、A~Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

具体的には、



などがあげられる。

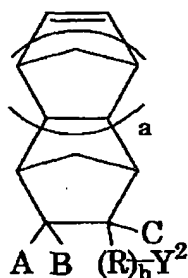
そのほか、



(A、B、C、DはH、F、炭素数1~10のアルキル基または含フッ素アルキル基)

などもあげられる。

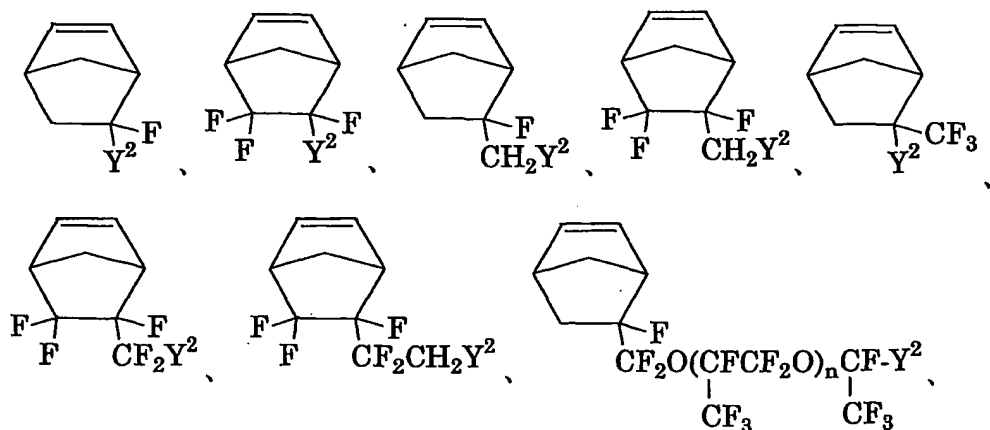
官能基を有する含フッ素脂環式単量体：

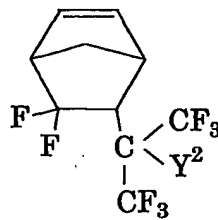
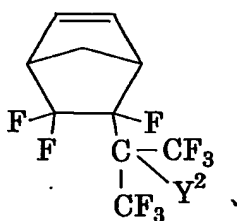
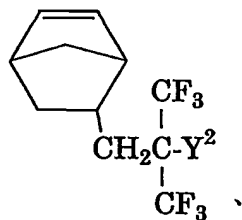
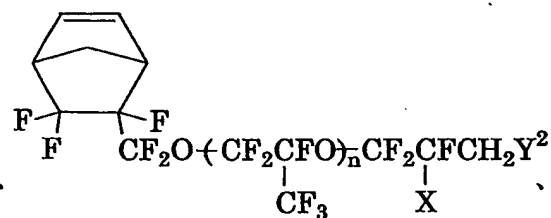
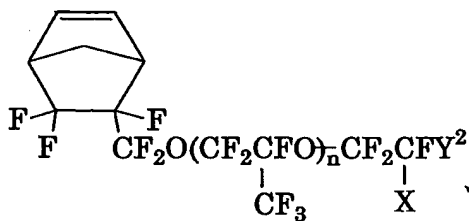
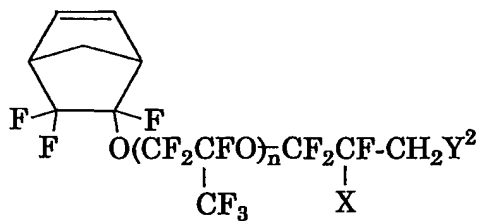
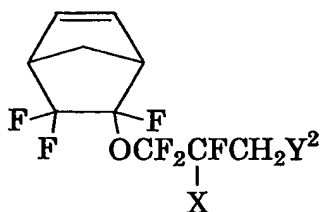
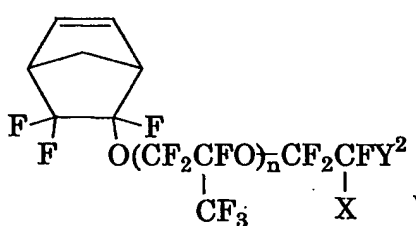
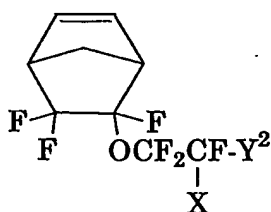
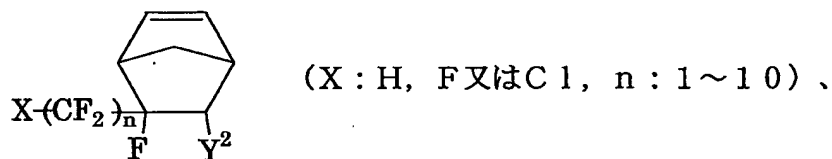
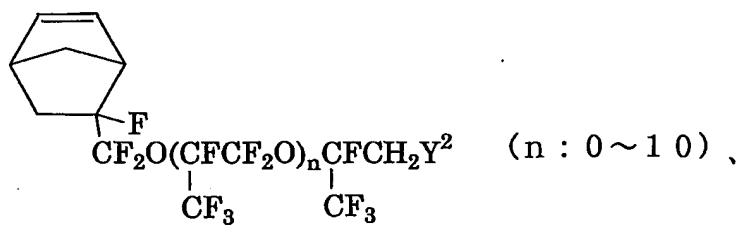


(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で表わされる新規な含フッ素単量体があげられる。

これらのなかでも、A、B、Cのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA~Cにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60重量%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキレン基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

具体的には、

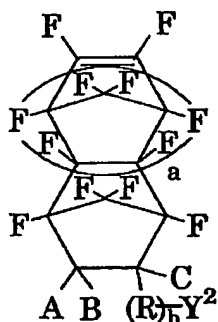




(n: 0~10, X: FまたはCF<sub>3</sub>)

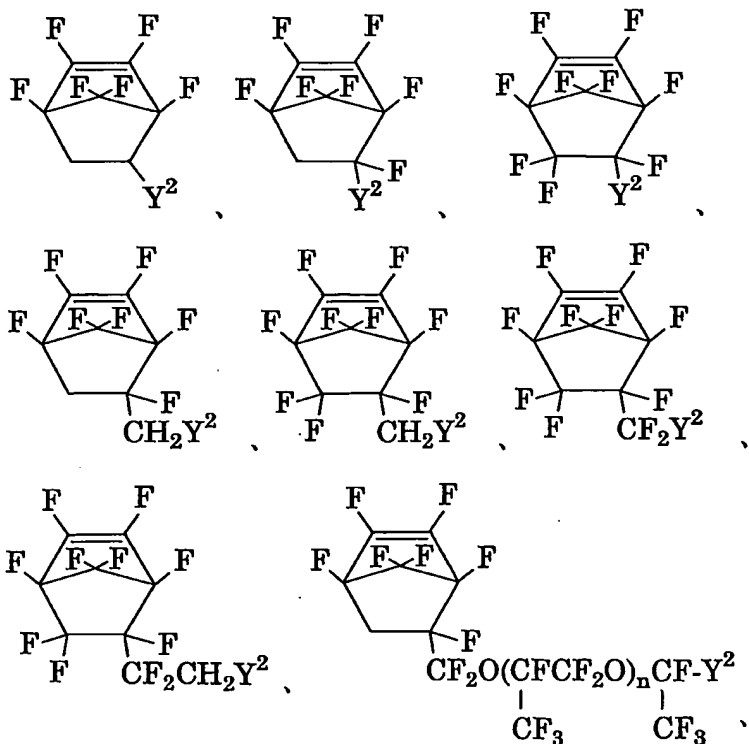
などがあげられる。

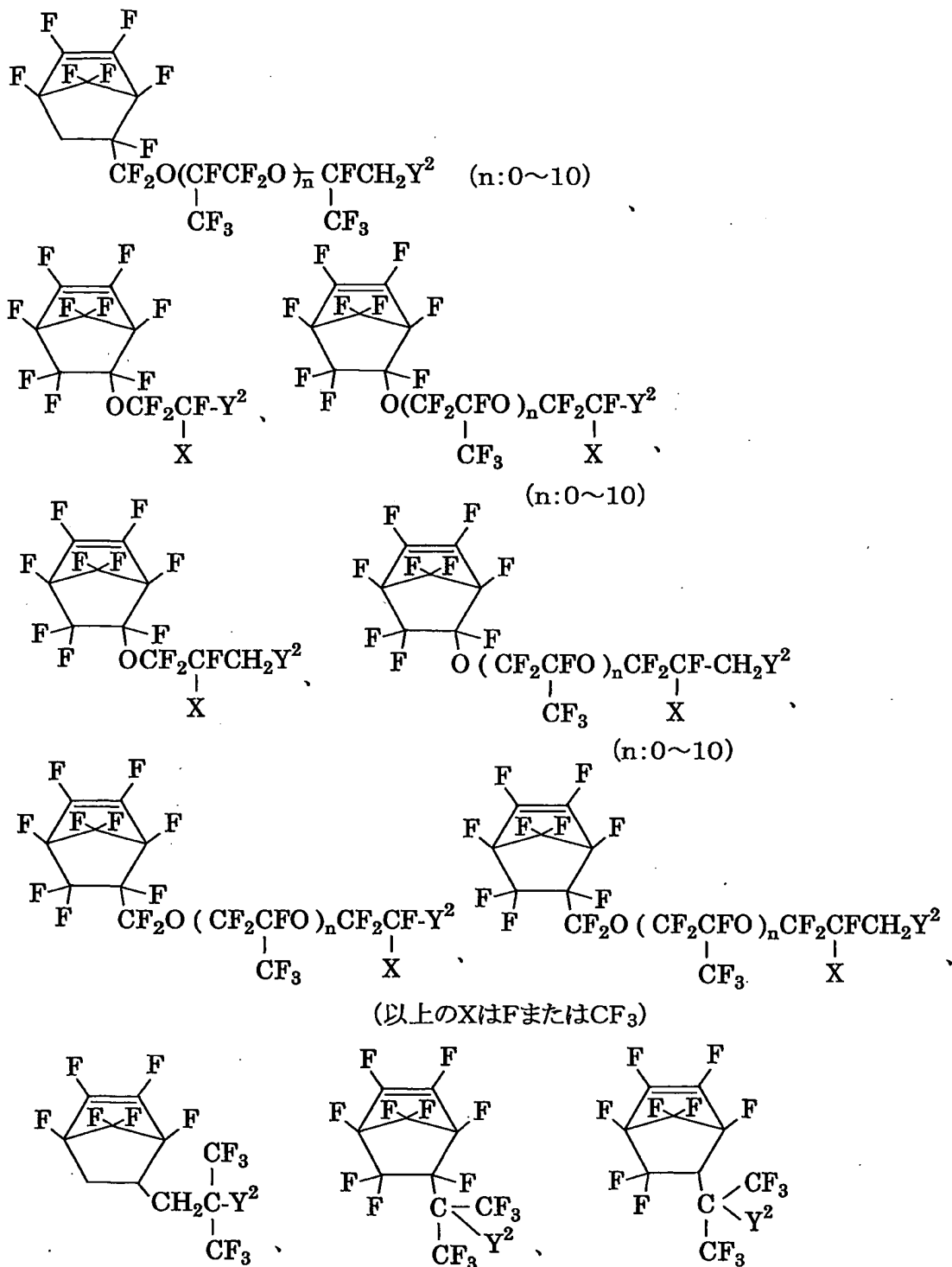
または、式(11):



(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、Y<sup>2</sup>は酸反応性の官能基である)で表わされる新規な含フッ素単量体があげられる。

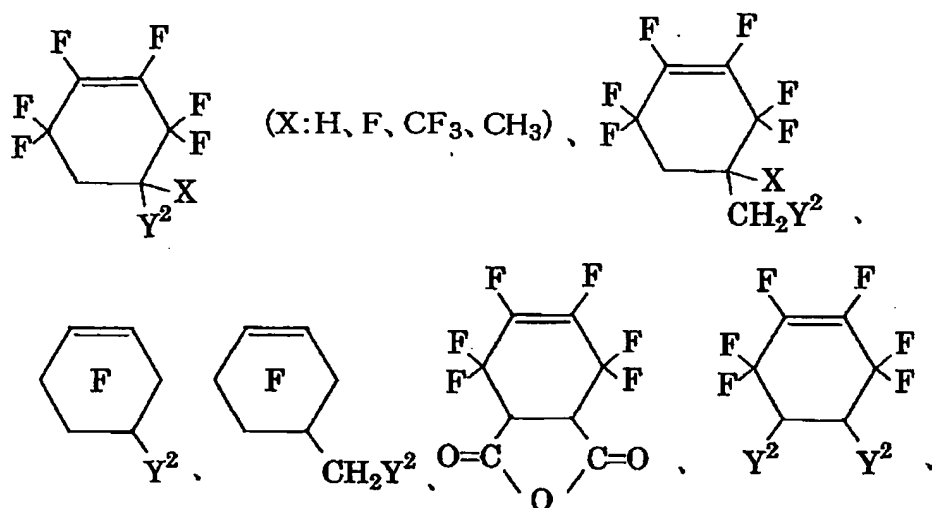
具体的には、





などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。

そのほか、



などもあげられる。

これらの脂環式単量体に含まれる酸反応性基 Y<sup>2</sup>とは詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

① 酸解離性または酸分解性の官能基：

酸解離性または酸分解性の官能基は、酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により、アルカリ系の現像液に可溶化させることができる官能基である。

具体的には、酸またはカチオンの作用により -OH 基、-COOH 基、-SO<sub>3</sub>H 基などに変化する能力をもち、その結果フッ素重合体自体がアルカリに溶解するものである。

それによってポジ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。酸解離性または酸分散性の官能基は具体的には、前記式 I-(1) の M1 に関連して列挙した Y<sup>1</sup> が好ましくあげられる。

② 酸縮合反応性の官能基：

酸縮合反応性の官能基は、酸反応前はアルカリ（または溶剤）に可溶であるが酸の作用により、重合体自体をアルカリ系の現像液（または前述と同じ溶剤）に不溶化

させることができる官能基である。

具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、いずれにしてもその結果、重合体自体はアルカリ（または溶剤）に不溶となるものである。

それによって、ネガ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。

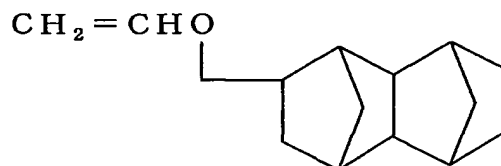
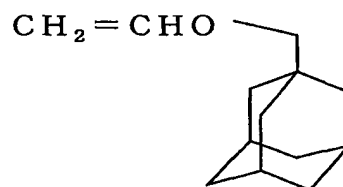
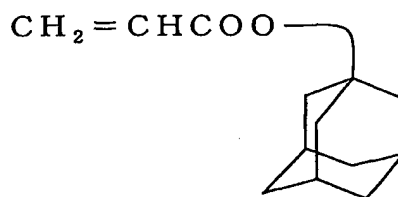
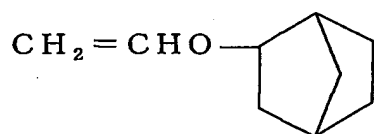
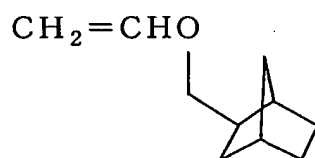
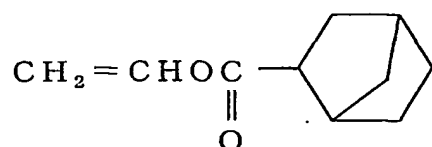
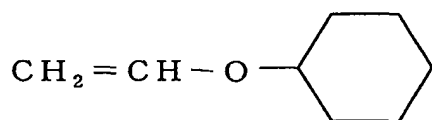
酸縮合性の官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

これらのなかでも、複環構造を有する構造単位を持つものが、エッチング耐性を向上できる点で好ましい。

なかでも特に、主鎖に複環構造を有する構造単位としては、ノルボルネンおよびノルボルネン誘導体に由来する構造単位がノルボルネンおよびノルボルネン誘導体自体が含フッ素エチレン性単量体との共重合性が高い点で、また得られたポリマーがガラス転位点を高く設定できる点で、耐ドライエッチ性を高くすることができる点で好ましい。

また、環状炭化水素モノマーの水素の一部またはすべてがフッ素原子で置換したものが透明性、特に真空紫外領域の透明性に優れている点で好ましい。

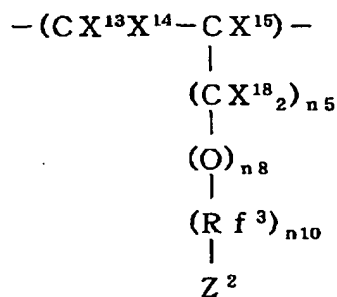
また、一方側鎖に脂肪族環状構造を有する単量体としては、



等が挙げられる。

酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)を構成する構造単位M3は含フッ素エチレン性単量体の構造単位であり、含フッ素ポリマーに透明性、特に真空紫外領域の透明性を改善できる。

構造単位M3の詳細は  
下式の構造単位M3-1、

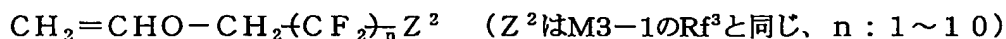
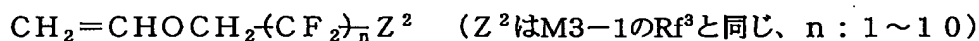
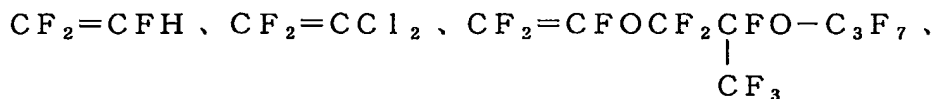
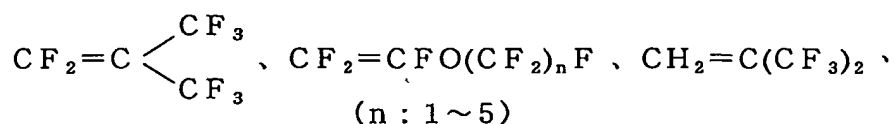
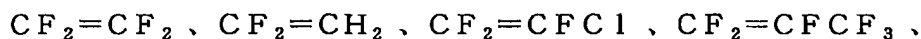


(式中、 $\text{X}^{13}$ 、 $\text{X}^{14}$ 、 $\text{X}^{18}$ は同じかまたは異なりHまたはF；



$X^{15}$  は H、F または  $CF_3$ ;  $Z^2$  は H、F または Cl;  $Rf^3$  は同じかまたは異なり炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基;  $n_5$  は 0~2 の整数;  $n_{10}$  は 0 または 1、ただし  $n_{10}$  が 0 の場合、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ 、 $X^{15}$ 、 $Z^2$  のいずれかにフッ素原子を含む) で示される含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位である。

構造単位 M3 を構成する単量体としての好ましい具体例としては、



などがあげられる。

なかでも、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって、フッ素原子を少なくとも 1 つ以上含有する単量体が共重合性の面で好ましくい。

具体例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル等が挙げられ、特にテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンが好ましい。

また構造単位 M3 は含フッ素エチレン性単量体由来の構

造単位であって、構造単位 M1 に含まれる官能基を除く官能基  $Z^1$  を含んだもの（構造単位 M3-2 とする）であっても良く、例えば、酸で分解しない官能基であることが好ましい。架橋剤などを含まない系において、官能基  $Z^1$  と酸の接触によってはその官能基自体変化しないものであることが好ましい。

酸で分解しない官能基  $Z^1$  の好ましい具体例としては、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CN}$  などがあげられる。

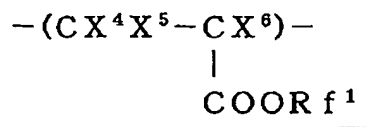
例えば、酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  と酸で分解しない官能基  $Z^1$  とを含フッ素重合体に共存させ、それぞれの官能基の種類、存在比率を調整することによって、たとえば酸との反応前後で含フッ素重合体のアルカリや溶剤に対する溶解性を調整できること、酸反応前後のアルカリや溶剤に対する溶解度差を調整できること、酸反応前の含フッ素重合体に基材への密着性などの機能を付与できることなどの好ましい効果が得られる。

これら酸で分解しない官能基  $Z^1$  を含む構造単位を形成する、官能基  $Z^1$  を有する含フッ素エチレン性単量体の具体例は構造単位 M1 で示した酸分解性または酸解離性の官能基  $Y^1$  を有する含フッ素エチレン性単量体で例示したもののそれぞれの官能基  $Y^1$  を上記  $Z^1$  に置き換えたものが、好ましく利用できる。

これらの官能基の機能によって、種々の酸感応性材料、感光性材料、レジスト材料などへの利用が可能となる。

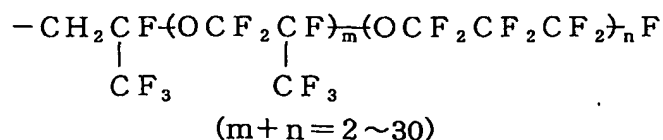
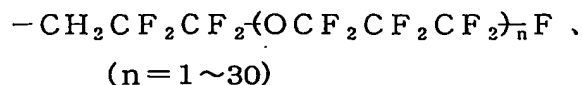
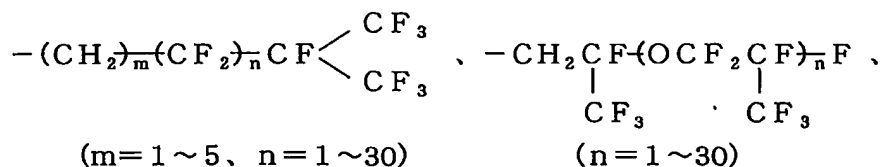
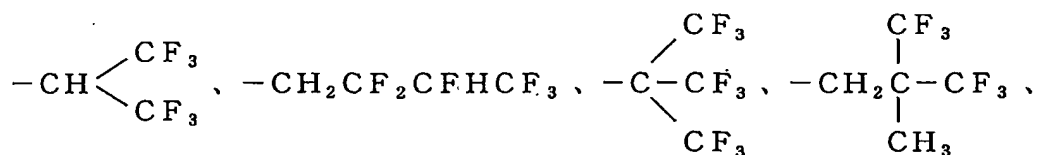
また、さらに構造単位 M3-1、M3-2 以外の含フッ素エチレン性単量体であっても良く、例えば、含フッ素アクリル（ただし、構造単位 M1-1 に含まれるものは除く）であってもよい。

具体的には構造単位 M3-3、  
M3-3が、



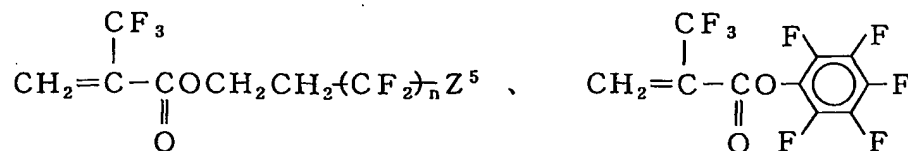
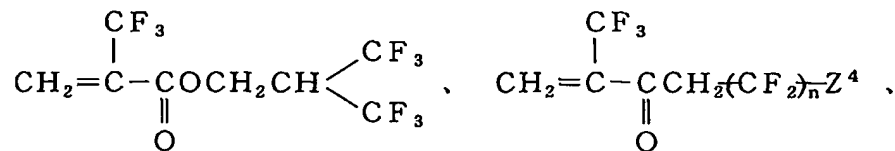
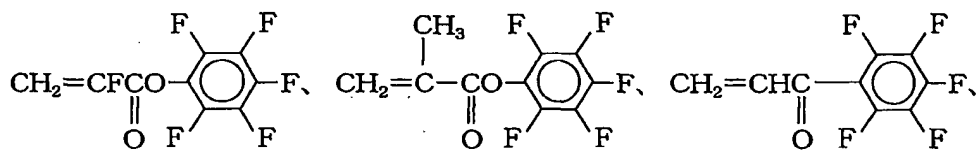
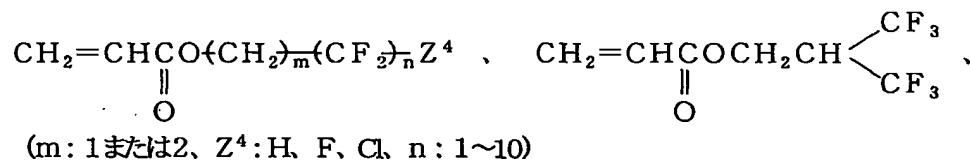
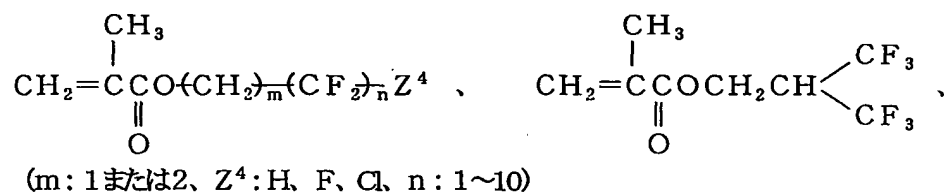
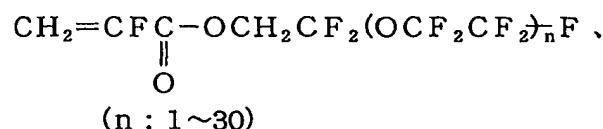
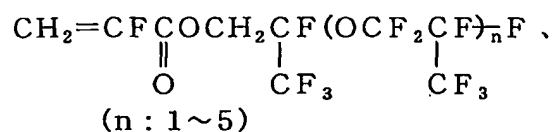
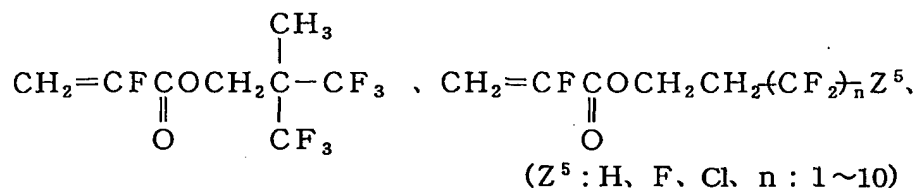
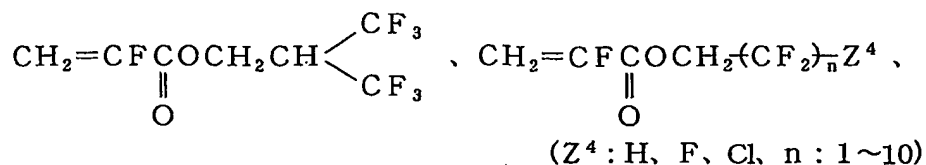
(式中、 $X^4$ 、 $X^5$ は同じかまたは異なりHまたはF; $X^6$ はH、Cl、 $\text{CH}_3$ 、Fまたは $\text{CF}_3$ ; $\text{Rf}^1$ は炭素数1~20の含フッ素アルキル基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3~20の含フッ素アリール基)で示される構造単位のもものが好ましいものである。

構造単位 M3-3において $-\text{Rf}^1$ は上記の含フッ素アルキル基から選ばれ、具体的には、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n-\text{F}$ 、 $(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n-\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m(\text{CF}_2)_n-\text{Cl}$ (ただし $m:1\sim5$ 、 $n:1\sim10$ の整数)、



などが好ましくあげられる。

構造単位 M3-3を形成する単量体の具体例としては、



( $\text{Z}^4, \text{Z}^5$ : H, F, Cl,  $n$ : 1~10)

構造単位 N は任意成分であり、構造単位 M1、M1-1、

M1-2、M-2、M3-1、M3-2と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性に応じて適宜選定すればよい。

エチレン系単量体：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$  (R:炭素数1~20の炭化水素基) など

アリル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  など

アリルエーテル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$  (R:炭素数1~20の炭化水素基) 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \diagdown}{\text{CHCH}_2}}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{\diagup}{\text{CH}}}\underset{\text{OH}}{\underset{\diagdown}{\text{CH}_2}}$  など

その他、アクリル、メタクリル系(ただしフッ素原子を含まない)単量体などが挙げられる。

これら酸分解性または酸解離性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)の分子量は、用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で1000~1000000の範囲から選択できるが、好ましくは、3000~700000、さらに好ましくは5000~500000程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態としての薄層被膜の形成

を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは3000~200000、特に好ましくは3000~100000である。

含フッ素ポリマー(A)の具体的な構造単位M1、M1-1、M1-2、M2、M3、M3-1、Nの組み合わせは、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、融点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できる。

通常、構造単位M1側で酸反応性の機能（つまり酸の作用の前後で機能や性状が変化する機能）をもたせ、M1の分解後の官能基と場合によってM3-2の官能基とで分解後の重合体に機能を付与し、M2で耐ドライエッチ性の付与やT<sub>g</sub>のコントロールを行い、M3-1さらに要すればNでその他の機能、性状をコントロールする。これらの機能、性状のバランスは、M1、M2、M3-1、M3-2、Nのそれぞれの種類、存在比率などを選択して調整するものである。

たとえば、レジスト、特にF2レジスト用途を狙いとして真空紫外領域の透明性を目的とする場合、M1、M2、M3、Nを含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をできるだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましく、その点でも構造単位M1-1、M1-2a、M1-2b、M3-1、M3-2を含む重合体などが好ましく選ばれる。こうして得られた含フッ素重合体は耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、レジスト、特にF2レジスト用ベースポリマーとして有用である。

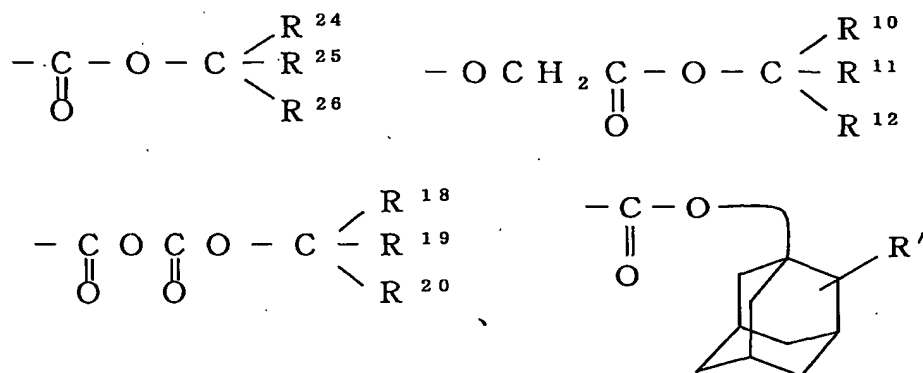
特に、本発明の例示の重合体は総じて、真空紫外領域の透明性が高いことを見出した。そのため、F2レジスト、F2ペリクルなどの半導体材料用途などに有用である。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において酸解離性または酸分解性基を有する含フッ素ポリマー(A)は、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有することが特徴である。

これらの官能基の効果によって、含フッ素ポリマー(A)に対し酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により、アルカリ系の現像液に可溶化させることができる。

それによってポジ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。

酸解離性または酸分解性基は具体的には



( $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ は同じかまたは異なり、炭素数1~10の炭化水素基、 $\text{R}'$ はHまたは炭素数1~10の炭化水素基)

などがあげられ、

なかでも、

$-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ などが好ましいものである。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーは、前述のポジ型フォトレジストに用いられる。酸解離性または酸分解性官能基は、前述の保護基とも呼ばれ、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体は、アルカリ不溶または難溶であるが、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により解離または分解し、含フッ素ポリマー(A)がアルカリ可溶と変化する機能を有するものであり、さらに含フッ素ポリマー(A)中の官能基の分解により発生した脱離基からも酸が発生し、さらに分解反応を促進させる効果を有するものである。

本発明の酸によりカルボキシル基に変化する官能基を導入した含フッ素ポリマーを用いた化学増幅型レジストは、露光感度も高く、酸反応後（脱保護後）の現像液への溶解性も良好であり、解像度の高いパターンが得ることができる点で好ましい。

さらに、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いる前述の含フッ素ポリマー(A)はカルボン酸系の官能基を導入したにもかかわらず、透明性、特に真空紫外領域での透明性が高く、F2レーザーによる露光においても高感度で、高解像度の微細レジストパターン、さらに微細回路パターンを得ることができるものである。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において、構造単位M1、M2、M3およびNの比率は組成物の種類、狙いとする機能、官能基Y<sup>1</sup>の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば酸との反応後の含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位M1が5～100モル%、好ましくは10～100モル%、特に好ましくは20～100モル%存在



し、構造単位 M2 と構造単位 N の合計が 0～95 モル %、好ましくは 0～90 モル %、特に好ましくは 0～80 モル % 存在することが好ましい。

本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いる含フッ素ポリマーに官能基を導入する方法としては、あらゆる方法が利用可能であるが、一般には、

- ① 官能基 Y<sup>1</sup> を有する単量体を予め合成し重合して得る方法、
  - ② 一旦、他の官能基を有する重合体を合成しその重合体に高分子反応により官能基変換し官能基 Y<sup>1</sup> を導入する方法
- などが採用できる。

本発明の組成物に用いる含フッ素ポリマー (A) は、それぞれ構成単位に相当する官能基 Y<sup>1</sup> を有するエチレン性単量体 (M1)、脂環式単量体 (M2)、含フッ素エチレン性単量体 (M3)、必要に応じて任意成分 (N) に相当する含フッ素エチレン性単量体を、公知の種々の方法で (共) 重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用い

るモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)の例示としては、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤(B)の含有量は、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示した比率と同様のものが好ましく適用される。

また本発明のフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添付してもよい。

添加する有機塩基としては第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

有機塩基の添加量は、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示した添加比率と同様のものが好ましく適用される。

これら有機塩基の添加によって第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したと同様の効果を本発明のレジスト組成物に与えるものである。

本発明 IV のフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。

これらの添加剤の具体例は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これら添加剤を用いる場合、それらの添加量は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示した使用比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明 IV の化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤 (C) は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A)、光酸発生剤 (B)、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性（表面平滑性、膜厚の均一性など）を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

好ましい溶剤 (C) としては、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これらの溶剤 (C) の存在比率は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示した存在比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明 IV の化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられ、そのパターン形成方法は、第 I の発明の開示（発明 I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様の方法が好ましく適用できる。

なかでも本発明 IV の化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後  $0.1\ \mu\text{m}$  のテクノロジーノートを目指して開発中の  $\text{F}_2$  レーザー（ $157\text{nm}$  波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

本発明 IV はまた、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものを基剤に被覆してなる被膜に関する。

本発明 IV の被膜は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものであって、該含フッ素ポリマーが真空紫外領域での光に対して透明性の高いものを被覆した被膜である。

本発明 IV の被膜に用いられる酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマーは  $157\text{nm}$  での分子吸光度係数が  $3.0\ \mu\text{m}^{-1}$  以下のものであり、好ましくは  $1.5\ \mu\text{m}^{-1}$  以下、さらに好ましくは  $1.0\ \mu\text{m}^{-1}$  以下のものである。

これらの真空紫外領域での透明性の高い含フッ素ポリマーを基材に被覆した被膜は、 $\text{F}_2$  レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスにおいて、レジスト被膜（感光層）として当然有用であるが、それ以外に  $\text{F}_2$  リソグラフィーに用いるペリクル用途や、レンズなどの周辺光学部品やシリコンウェハーの反射防止膜、レンズや周辺光学部品の非粘着防汚膜などに利用できるため好ましい。

本発明 IV の被膜は、目的、狙い、用途に従ってあらゆる基材に施すことができる。特に透明性を必要とする用途、光学用途では、シリコンウェハー、ガラス、 $\text{LiF}$ 、 $\text{C}$

$\text{aF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、などの無機系基材、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂、その他金属系基材などにも施される。

膜厚は、目的、用途に応じて広く選択できるが、透明性を狙いとする用途に利用する場合は、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.3\mu\text{m}$ 以下の薄膜であることが好ましい。

さらに本発明 IV の被膜をフォトレジストのレジスト被膜（感光層）として用いる場合は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布し、成膜した被膜であることが好ましい。

本発明 IV のレジスト被膜は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物をスピンコート等の塗装方法によってシリコンウエハーのような支持体上に塗布し、乾燥することによって形成され、被膜中には、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)、光酸発生剤(B)、その他の添加物など固形分成分が含まれている。

本発明 IV のレジスト被膜の膜厚は、通常 $1.0\mu\text{m}$ 以下の薄層被膜であり、好ましくは $0.5\sim 0.1\mu\text{m}$ の薄膜である。

さらに本発明 IV のレジスト被膜は、真空紫外領域の透明性が高いものが好ましく、具体的には $157\text{nm}$ 波長の分子吸光度係数が $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5\mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらには $1.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $\text{F}_2$ レーザー（ $157\text{nm}$ ）の光線を用いるリソグラフィープロセスに効果的に利用できる点で好ましい。

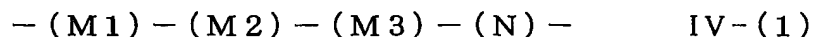
なお、本発明 IV のレジスト被膜が施される基材は、従来レジストが適用される各種基材が同様に利用できる。

たとえばシリコンウェハー、有機系または無機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー、ガラス基板などのいずれでもよい。特に有機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー上での感度、プロファイル形状が良好である。

本発明（発明 IV）の第2は新規な含フッ素重合体に関するものである。

本発明 IV の含フッ素重合体は、酸分解性または酸解離基の官能基であって、酸によりカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素重合体である。

その新規な含フッ素重合体の第1は  
式 IV-(1)：



① 構造単位 M1 が酸解離性または酸分解性の官能基であって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

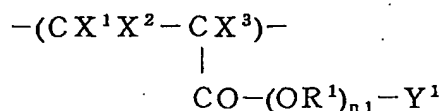
② 構造単位 M2 が脂環式単量体に由来する構造単位、

③ 構造単位 M3 は含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

④ 構造単位 N は M1、M2、M3 と共重合可能なエチレン性単量体の構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2+M3=100$ モル%としたとき  $M1/M2/M3$  は  $1\sim98/1\sim98/1\sim98$ モル%比であり、構造単位 M1 を  $1\sim98$ モル%、構造単位 M2 を  $1\sim98$ モル%、構造単位 M3 を  $1\sim98$ モル% および構造単位 N を  $0\sim97$ モル% 含んでなる含フッ素ポリマーであって、  
構造単位 M1 が M1-1、

M1-1 が



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ は同じかまたは異なりHまたはF; $X^3$ はH、Cl、 $\text{CH}_3$ 、Fまたは $\text{CF}_3$ ; $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基; $R^1$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基; $n1$ は0または1、ただし $n1$ が0、または $R^1$ 中にフッ素原子を含まない場合は $X^1$ または $X^2$ の少なくとも1つがフッ素原子であるか、または $X^3$ がフッ素原子または $\text{CF}_3$ である)で示される構造単位である数平均分子量1000~1000000の含フッ素重合体である。

その新規な含フッ素重合体の第2は、

式IV-(1):



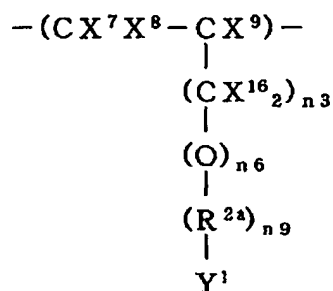
- ① 構造単位M1が酸解離性または酸分解性の官能基であって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、
- ② 構造単位M2が脂環式単量体に由来する構造単位、
- ③ 構造単位M3は含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位
- ④ 構造単位NはM1、M2、M3と共重合可能なエチレン性単量体の構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2+M3=100$ モル%としたとき $M1/M2/M3$ は1~98/1~98/1~98モル%比であり、構造単位M1を1~98モル%、構造単位M2を1~

98モル%、構造単位M3を1~98モル%および構造単位Nを0~97モル%含んでなる含フッ素ポリマーであって、

M1がM1-2、

M1-2が



(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$ は同じかまたは異なりHまたはF; $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基; $R^{2a}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基; $n6$ 、 $n9$ は0または1; $n3$ は0~2の整数、ただし $R^{2a}$ がフッ素原子を含まない場合は $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$ のいずれかにフッ素原子を含む)で示される構造単位である数平均分子量1000~1000000含フッ素重合体である。

これらの新規な含フッ素重合体において構造単位M1の具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸解離性基または酸分解性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体において構造単位M2の具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸解離性基または酸分解性基を有する含



フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体において構造単位M3の具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸解離性基または酸分解性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体において構造単位Nの具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸解離性基または酸分解性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体を構成する構造単位M1、M2、M3、Nの好ましい組成例は本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸解離性基または酸分解性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体の製造方法についての好ましい例示は、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸解離性基または酸分解性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

これらの含フッ素重合体は、透明性が高く、低屈折性、高T<sub>g</sub>といった性質をもち、レジスト用ポリマーだけでなく、反射防止膜、ペリクル、光ファイバー、光導波路などの光学用途に好ましく利用できる。

なお、この第IVの発明に直接係わる合成例は合成例1、2、6、7、9および10であり、実施例は実施例37~40、

45、46、48～57、59～61、76、77、80～87、94～96、100～101、102～104、108～111であり、比較例は1、2である。

発明の第Vの開示（発明V）は、酸反応性官能基を有する特定の含フッ素ポリマーをバインダーとして含有する化学増幅型フォトレジスト組成物に関する。

化学増幅型フォトレジストは樹脂（ポリマー）成分と光酸発生剤を含有し、エネルギー線照射部で酸発生剤から酸を発生させ、その触媒作用を利用するものである。化学増幅型のポジ型フォトレジストはエネルギー線照射部で発生した酸が、その後の熱処理（postexposure bake：以下PEBと略す）によって拡散し、樹脂等の酸解離性または酸分解性の官能基を脱離させるとともに酸を再発生することにより、そのエネルギー線照射部をアルカリ可溶化する。

化学増幅型ポジ型レジストには樹脂成分がアルカリ可溶性であり、かかる樹脂成分および酸発生剤に加えて、酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有し、それ自体ではアルカリ可溶性樹脂に対して溶解抑止能をもつが、酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性となる溶解抑止剤を含有するものと、樹脂成分が酸の作用により解離または分解しうる官能基（保護基）を有しそれ自体ではアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により上記官能基（保護基）が解離した後はアルカリ可溶性になるものがある。

また化学増幅型のネガ型フォトレジストは、一般に樹脂成分が酸で縮合反応できる官能基を有し、かつアルカ

リ可溶性であり、この樹脂成分および酸発性剤に加えて、架橋剤を含有するものである。

かかるネガ型フォトレジストにおいては、エネルギー線照射部で発生した酸がPEBによって拡散し、樹脂成分中の酸縮合性の官能基や架橋剤に作用し、そのエネルギー線照射部のバインダー樹脂を硬化させアルカリ不溶化しまたは難溶化させる。

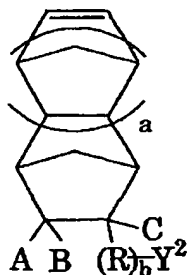
第Vの発明（発明V）の化学増幅型フォトレジスト組成物は、これら上記のポジ型、ネガ型に対応できるものであり、

- (A)酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー、
- (B)光酸発生剤、
- (C)溶剤

からなる組成物である。

本発明者らは酸反応性基とフッ素原子またはフルオロアルキル基を一分子中に含有する特定のノルボルネン誘導体由来の構造単位をもつフッ素ポリマー(A)が真空紫外領域の光に対して透明性が特に高く、耐エッチング性、酸との反応性、現像液溶解性などのレジスト特性に優れていることを見出した。

第Vの発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)は式V-(1):



V-(1)

(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)

に示される酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位M1を含む含フッ素重合体である。

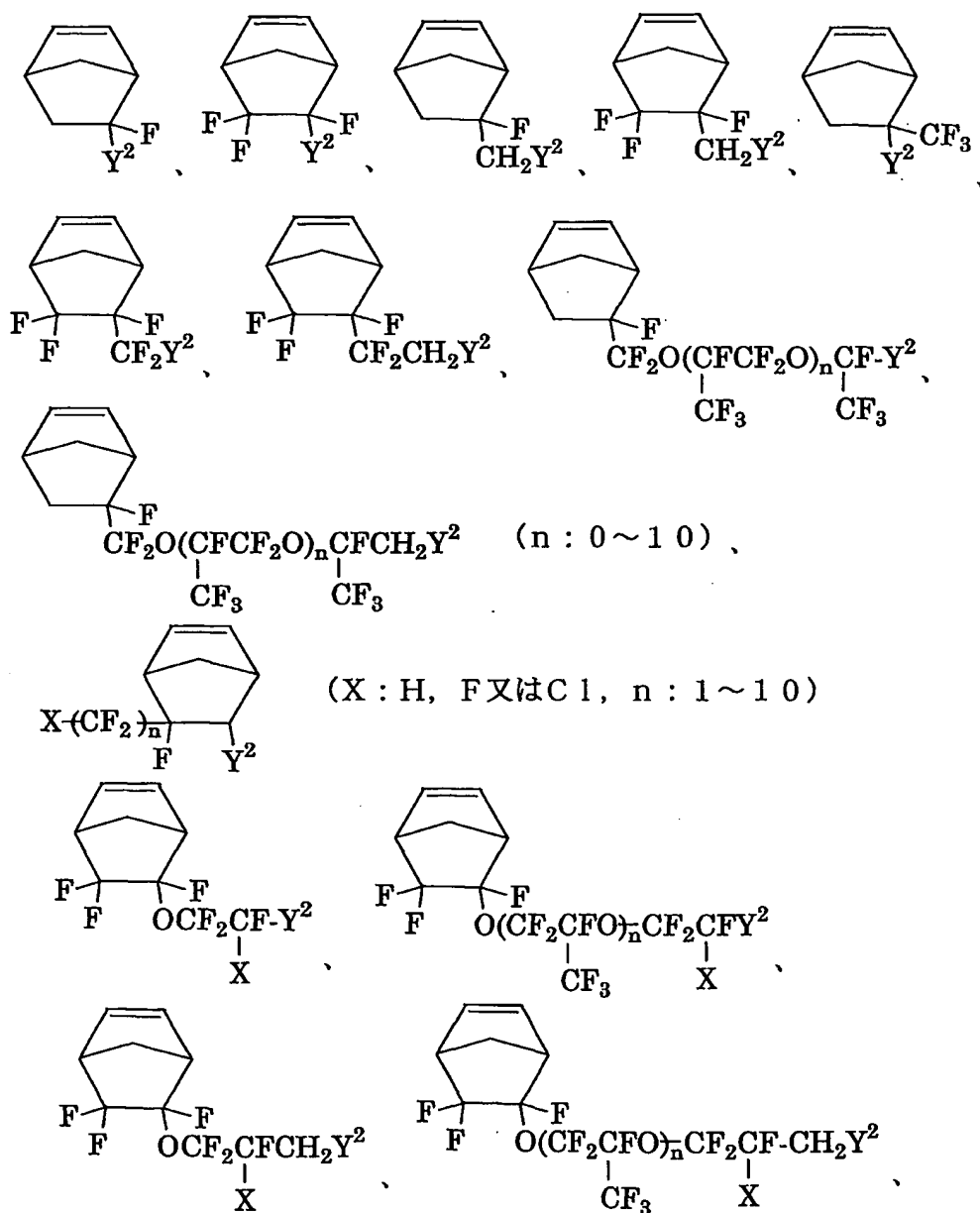
ポリマーにノルボルネン骨格を導入することで耐ドライエッチ性が向上することは従来から知られているが、従来のノルボルネン誘導体は透明性、特に真空紫外領域での透明性について、充分とは言えなかった。今回、ノルボルネン誘導体の特定の位置にフッ素原子、フルオロアルキル基を導入することで透明性、特に真空紫外領域の透明性が向上することを見出した。

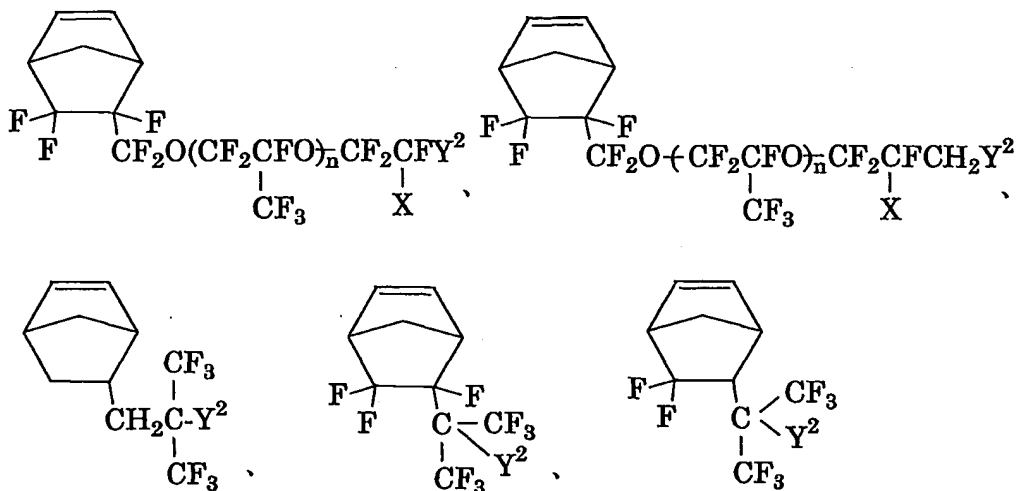
またさらに、従来からレジスト用ポリマーとして必要な酸反応性基を他のエチレン性単量体（アクリル系単量体など）の重合などにより導入してきたが、それらによって透明性（特に真空紫外領域の透明性）、耐ドライエッチ性が低下してしまう。今回、レジストに必要な酸反応性基をノルボルネン誘導体にフッ素原子またはフルオロアルキル基と同時に一分子中に導入することで、それを重合して得られた含フッ素ポリマーに良好な透明性（特に真空紫外領域の透明性）と、耐ドライエッチ特性を両立できることを見出した。

本発明の含フッ素ポリマー(A)を形成する、上記式の

酸反応性基を有する含フッ素ノルボルネンは、なかでも、A、B、Cのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またA～Cにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60重量％以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキレン基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

具体的には、





(n:0~10、X:Fまたは $\text{CF}_3$ )

などがあげられる。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物に用いられる酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)は、これら含フッ素脂環式単量体の構造単位を必須成分として有するものある。

なかでも、これらの酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体の繰返し単位を有する含フッ素ポリマーとしては、つぎのようなポリマーが好ましくあげられる。

①式 V-(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体とエチレン性単量体からなる共重合体。

共重合成分であるエチレン性単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニルなどのエチレン系単量体；アクリル系単量体；メタクリル系単量体；アリル系単量体；アリルエーテル系単量体；スチレン系単量体などがあげられる。

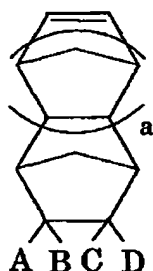
②式 V-(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体と含フッ素エチレン性単量体からなる共重合体。

共重合成分である含フッ素脂環式単量体としては、た

たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CF}_2=\text{CFR}_f$  ( $\text{R}_f$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレンなどが好ましくあげられ、特に透明性を付与できる点で好ましい。

③式 V-(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体の開環重合物および／またはその開環重合物を水素付加した重合体。

④式 V-(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体と

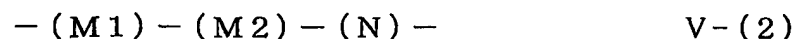


(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、aは0または1~3の整数)で示される脂環式単量体との開環共重合体および／またはその開環共重合体を水素付加した共重合体

などが挙げられる。

なかでも、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式 V-(2):



①構造単位M1が式(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位、

②構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構

造単位、

③ 構造単位 N が M1、M2 と共重合可能な単量体に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体であり  $M1 + M2 = 100$  モル % としたとき  $M1 / M2$  は 1 ~ 99 / 1 ~ 99 モル % 比であり、構造単位 M1 を 1 ~ 99 モル %、構造単位 M2 を 1 ~ 99 モル % および構造単位 N を 0 ~ 98 モル % 含んでなる重合体であることが好ましい。

これらの含フッ素ポリマーは構造単位 M1 とともに含フッ素エチレン性単量体を共重合させたもので、さらに透明性、特に真空紫外領域の透明性を向上できる点で好ましい。

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) として、好ましいもう一つの重合体は、

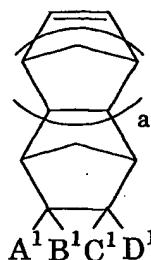
式 V-(3):



構造単位 M1 が前記、式 V-(1) の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位

構造単位 M2 が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

構造単位 M3 が式 (4):



(4)

(式中、 $A^1$ 、 $B^1$ 、 $C^1$  および  $D^1$  は H、F、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 の含フッ素アルキル基、M1

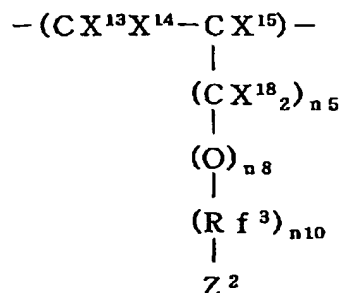


の酸反応性基以外の官能基、 $a$ は0または1～3の整数)  
 で示される脂環式単量体に由来する構造単位、  
 構造単位  $N$  が  $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$  と共重合可能な単量体に由来  
 する構造単位  
 で示される含フッ素重合体であり  $M1+M2+M3=100$  モル  
 % としたとき  $M1+M3/M2$  は  $30/70 \sim 70/30$  モル %  
 比であり、構造単位  $M1$  を 1～98 モル %、構造単位  $M2$  を 1  
 ～98 モル %、構造単位  $M3$  を 1～98 モル %、および構造単  
 位  $N$  を 0～97 モル % 含んでなる重合体である。

これら構造単位  $M3$  を導入することで、さらに耐ドライ  
 エッチ特性を向上できる点で、また言いかえると、含フ  
 ッ素ポリマー (A) 中の酸反応性基の官能基濃度を耐ドラ  
 イエッチ特性を低下させずにコントロールできる点でも  
 好ましい。

構造単位  $M3$  を形成する式 (4) のノルボルネン誘導体は  
 フッ素原子を含んでいても含んでいなくてもよく、公知  
 のノルボルネン、または置換ノルボルネン類の中から選  
 ばれる。

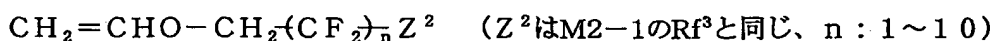
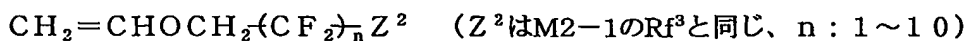
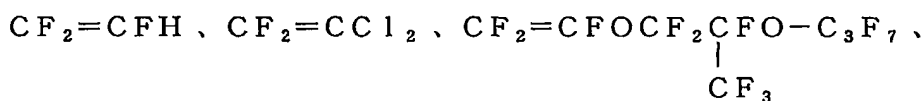
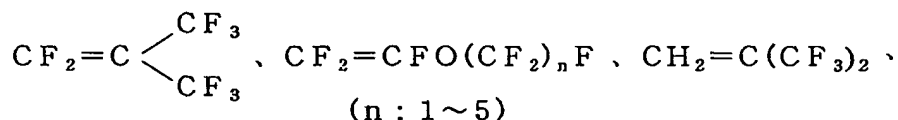
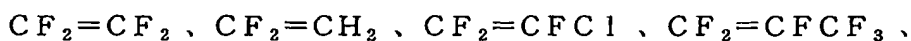
式 V-(2)、V-(3) で示した含フッ素ポリマー (A) を構成  
 する構造単位  $M2$  の含フッ素エチレン性単量体としては  
 下式の構造単位  $M2-1$ 、



(式中、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$  は同じかまたは異なり H または F;

$X^{15}$  は H、F または  $CF_3$ ;  $Z^2$  は H、F または Cl;  $Rf^3$  は同じかまたは異なり炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基;  $n_5$  は 0~2 の整数;  $n_{10}$  は 0 または 1、ただし  $n_{10}$  が 0 の場合、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ 、 $Z^2$  の少なくとも 1 つがフッ素原子であるかまたは  $X^{15}$  がフッ素原子または  $CF_3$  である) で示される含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位である。

構造単位 M2 を構成する単量体としての好ましい具体例としては、



などがあげられる。

なかでも、炭素数 2 または 3 のエチレン性単量体であって、フッ素原子を少なくとも 1 つ以上含有する単量体が共重合性の面で好ましくい。

具体例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル等が挙げられ、特にテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンが好ましい。

構造単位 N は任意成分であり、構造単位 M1、M2、と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素ポリマーの要求特性に応じて適宜選定すればよい。

前述の本発明の化学増幅型レジストに用いる含フッ素ポリマー(A)の分子量は、用途、目的、使用形態に応じて数平均分子量で1000~1000000の範囲から選択できるが、好ましくは、3000~700000、さらに好ましくは5000~500000程度であり、低すぎる分子量は得られるポリマー被膜の耐熱性や機械特性が不十分となりやすく、高すぎる分子量は加工性の面で不利になりやすい。特にコーティング用材料の形態としての薄層被膜の形成を目的とする場合、高すぎる分子量は成膜性において不利となり、好ましくは200000以下、特に好ましくは100000以下である。

含フッ素ポリマー(A)の具体的な構造単位 M1、M2、M3、N の組み合わせは、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点など）、機能（透明性、屈折率など）によって種々選択できる。

通常、構造単位 M1 側で酸反応性の機能（つまり酸の作用の前後で機能や性状が変化する機能）と耐ドライエッチ特性をもたせ、M2、さらに要すれば N でその他の機能、性状をコントロールする。これらの機能、性状のバランスは、M1、M2、M3、N のそれぞれの種類、存在比率などを選択して調整するものである。

たとえば、レジスト、特に F2 レジスト用途を狙いとして真空紫外領域の透明性を目的とする場合、M1、M2、M3、N を含めたポリマー全体のフッ素原子含有率をでき

るだけ高くすることが好ましく、フッ素原子含有比率を30重量%以上、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは60重量%以上とすることが好ましく、その点でも式 V-(2)、式 V-(3)の重合体が好ましく選ばれる。こうして得られた含フッ素ポリマーは耐熱性が良好で、非晶性で真空紫外領域も含め、広い波長範囲で透明性が高く、レジスト、特にF2レジスト用ベースポリマーとして有用である。

特に、本発明の式 V-(2)、式 V-(3)の重合体は総じて、真空紫外域の透明性が高いことを見出した。そのため、F2レジスト、F2ペリクルなどの半導体材料用途などに有用である。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)は酸反応性基 $Y^2$ を有する含フッ素ポリマーからなる。酸反応性基 $Y^2$ は詳しくは、酸解離性または酸分解性の官能基および酸縮合性の官能基である。

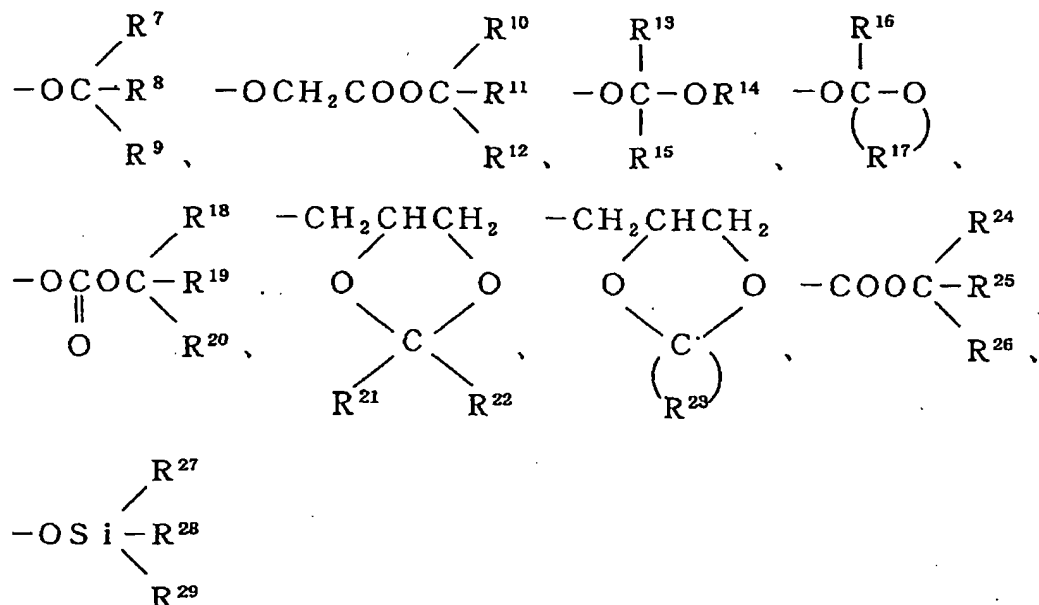
① 酸解離性または酸分解性の官能基：

酸解離性または酸分解性の官能基は、酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが酸の作用により、アルカリ系の現像液に可溶化させることができる官能基である。

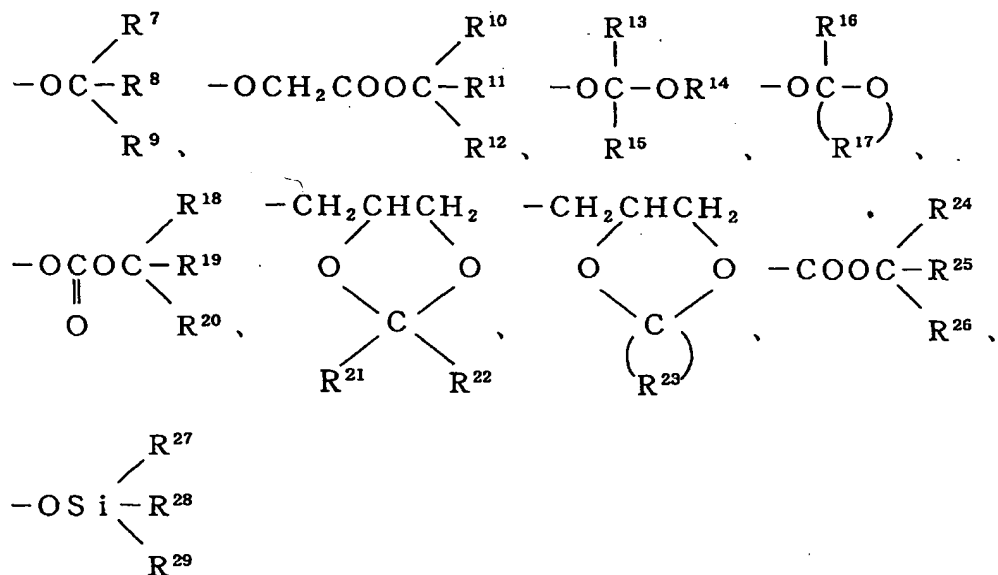
具体的には、酸またはカチオンの作用により-OH基、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基などに変化する能力をもち、その結果フッ素重合体自体がアルカリに溶解するものである。

それによってポジ型のレジストのベースポリマーとして利用できるものである。

酸解離性または酸分解性の官能基は具体的には、

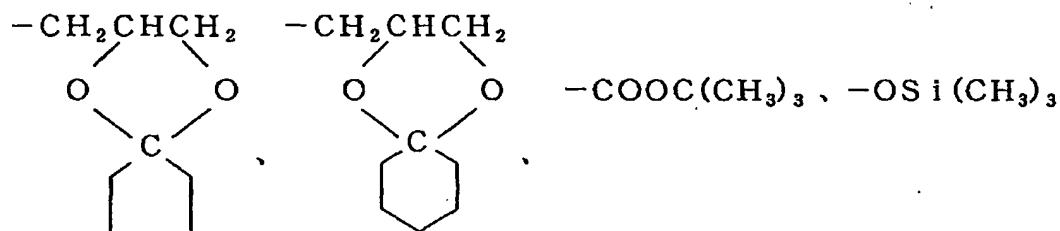
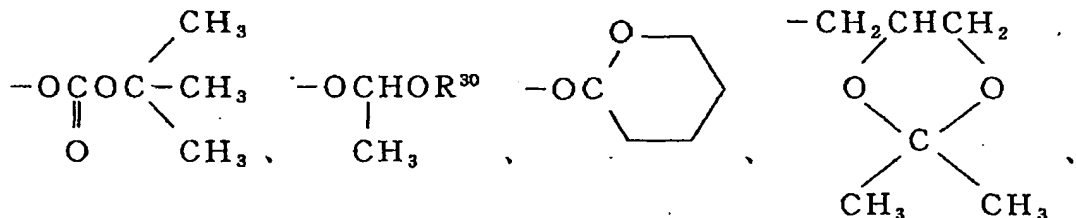
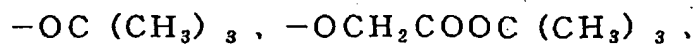


(式中、酸離解性または酸分解性の官能基  $Y^1$  が、



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$  はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$  は炭素数2~10の2価の炭化水素基)

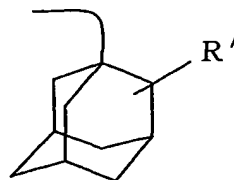
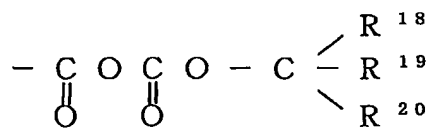
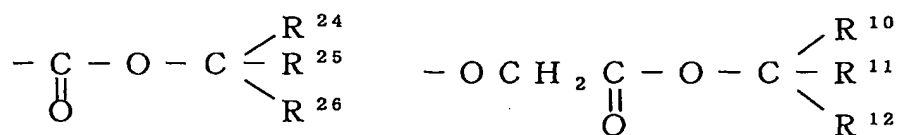
が好ましく利用でき、さらに具体的には



( $\text{R}^{30}$ は炭素数1～10のアルキル基)

などが好ましく例示される。

これらのなかでも酸で反応してカルボキシル基に変化するものが好ましくアルカリ水溶液（現像液）可溶性にすぐれる点で好ましい。具体的には



( $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ は同じかまたは異なり、炭素数1～10の炭化水素基、 $\text{R}'$ はHまたは炭素数1～10の炭化水素基)

などがあげられ、

なかでも、

$-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ などが好ましいものである。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーは、前述のポジ型フォトレジストに用いられる。酸解離性または酸分解性官能基は、前述の保護基とも呼ばれ、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体は、アルカリ不溶または難溶であるが、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により解離または分解し、含フッ素ポリマー(A)がアルカリ可溶と変化する機能を有するものであり、さらに含フッ素ポリマー(A)中の官能基の分解により発生した脱離基からも酸が発生し、さらに分解反応を促進させる効果を有するものである。

これらの酸解離性または酸分解性官能基を有する含フッ素ポリマーにおいて、構造単位M1、M2、M3およびNの比率は組成物の種類、狙いとする機能、官能基Y<sup>2</sup>の種類等に応じて前記の範囲で種々選択できるが、たとえば酸との反応後の含フッ素重合体をアルカリ可溶性とするためには、構造単位M1が5～100モル%、好ましくは10～100モル%、特に好ましくは20～100モル%存在し、構造単位M2、M3と構造単位Nの合計が0～95モル%、好ましくは0～90モル%、特に好ましくは0～80モル%存在することが好ましい。

## ② 酸縮合反応性の官能基：

酸縮合反応性の官能基は、酸反応前はアルカリ（または溶剤）に可溶であるが酸の作用により、重合体自体をアルカリ系の現像液（または前述と同じ溶剤）に不溶化させることができる官能基である。

具体的には酸またはカチオンの作用による自己縮合、

重縮合あるいは架橋剤の存在下、酸の作用による架橋剤との縮合反応または重縮合反応を起こす官能基、または酸やカチオンによる転位反応（たとえば、ピナコール転位、カルビノール転位）などで、極性変化を起こす官能基であって、いずれにしてもその結果、重合体自体はアルカリ（または溶剤）に不溶となるものである。

酸縮合性の官能基としては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-SO_3H$ 、エポキシ基等から選ばれるものが好ましい具体例である。

これらの酸により縮合反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、ネガ型フォトレジストに用いられる。酸による縮合反応性の官能基は、光酸発生剤(B)からエネルギー線照射により発生した酸により縮合・重縮合反応または転位反応を起こすものであって、それによって自己架橋反応、分子内転位反応、架橋剤を含む組成物により架橋剤との架橋反応などが起こり、反応前の含フッ素ポリマー(A)自体、現像液（アルカリまたは溶剤）に可溶であったものが、不溶または難溶化させる機能を有するものである。

またさらに本発明の縮合反応性の官能基は、酸との反応前、それ自体アルカリや溶剤などの現像液に対して可溶化する機能を付与できるもの（例、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OH$ など）がなかでも好ましいが、酸により縮合反応（架橋反応）して現像液に不溶化する機能のみ（ $-CN$ 、エポキシ基など）を有するものであってもよい。この場合現像液に対して可溶化する機能を有する他の官能基と組み合わせて使用したり、含フッ素ポリマーの骨格自体を現像液に可溶化できる構造とすることでネガ型フォトレジ



ストとして利用できる。

なかでも特に酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、酸との反応前にはアルカリ水溶液可溶性のポリマーであることが好ましく、現像液に溶剤（特に可燃性溶剤）を用いず水系での現像プロセス（溶解プロセス）が可能となり、安全性、環境面で有利となる。

酸反応性基  $Y^2$  が酸縮合基の場合の比率は、構造単位 M1 が 5～100モル％、好ましくは 10～100モル％、特に好ましくは 20～100モル％存在し、構造単位 M2、M3 と構造単位 N の合計が 0～95モル％、好ましくは 0～90モル％、特に好ましくは 0～80モル％存在することが好ましい。

架橋剤としては特に制限なく、従来ネガ型レジストの架橋剤として慣用されているものの中から任意に選択して用いることができる。

本発明の式 V-(1)、式 V-(2) および式 V-(3) の重合体はいずれも酸反応性の官能基  $Y^2$  を有することに特徴がある。含フッ素重合体にこれら官能基を導入する方法としては、あらゆる方法が利用可能であるが、一般には、

①官能基  $Y^2$  を有する単量体を予め合成し重合して得る方法、

②一旦、他の官能基を有する重合体を合成しその重合体に高分子反応により官能基変換し官能基  $Y^2$  を導入する方法

などが採用できる。

たとえば、②の方法で酸解離性または酸分解性の官能基を導入する例として、一旦、OH基を有する含フッ素重合体を作製した後、トルエンスルホン酸類などの酸の存在下、エチルビニルエーテル、ジヒドロピランなどのビ

ニルエーテル類を反応させて酸分解性の官能基（ケタール類）を導入する方法；1,2-ジオールを有する含フッ素重合体にケトン類を反応させて、酸分解性の官能基（環状のアセタール化合物）を得る方法などが採用できる。

本発明の組成物に用いる含フッ素ポリマー(A)は、それぞれ構成単位に相当する官能基 $Y^2$ を有する含Fノルボルネン単量体(M1)、含フッ素エチレン性単量体(M2)、必要に応じて任意成分(N)に相当する単量体を、公知の種々の方法で（共）重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用でき、なかでも本発明の重合体を得るための各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)は、その物質自体にまたはその物質を含むレジスト組成物に放射線を照射することによって、酸またはカチオンを発生する化合物である。2種以上の混合物として用いることもできる。

本発明の化学増幅型レジスト組成物において、光酸発生剤(B)の例示としては、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物における光酸発生剤(B)の含有量は、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示した比率と同様のものが好ましく適用される。

また本発明のフォトレジスト組成物には、上記の光酸発生剤から生じた酸に対して塩基として作用できる有機塩基を添付してもよい。

添加する有機塩基としては第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

有機塩基の添加量は、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示した添加比率と同様のものが好ましく適用される。

これら有機塩基の添加によって第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したと同様の効果を本発明のレジスト組成物に与えるものである。

また、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、酸縮合性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)を用いてネガ型レジスト組成物とする場合、必要に応じて架橋剤を用いてもよい。

使用する架橋剤としては特に制限なく、第Iの発明の開示(発明I)における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

本発明のフォトレジスト(特にネガ型)組成物における、

架橋剤の含有割合は、第Iの発明の開示（発明I）における化学増幅型レジスト組成物で示した使用量と同様のものが好ましく適用される。

本発明のフォトレジスト組成物は必要に応じてさらに溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、保水剤などこの分野で慣用されている各種の添加剤を含有することもできる。

これらの添加剤の具体例は、第Iの発明の開示（発明I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これら添加剤を用いる場合、それらの添加量は、第Iの発明の開示（発明I）における化学増幅型レジスト組成物で示した使用比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物において、溶剤（C）は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー（A）、光酸発生剤（B）、および前述の例示の種々の添加剤を溶解し得るものであり、良好な塗装性（表面平滑性、膜厚の均一性など）を得られるものであれば特に限定されず用いることができる。

好ましい溶剤（C）としては、第Iの発明の開示（発明I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様のものが好ましく用いられる。

これらの溶剤（C）の存在比率は、第Iの発明の開示（発明I）における化学増幅型レジスト組成物で示した存在比率と同様のものが好ましく適用される。

本発明の化学増幅型レジスト組成物の使用方法としては従来のフォトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられ、そのパターン形成方法は、第Iの発明の開

示（発明I）における化学増幅型レジスト組成物で示したものと同様の方法が好ましく適用できる。

なかでも本発明の化学増幅型レジスト組成物を用いることによって、真空紫外領域においても透明性の高いレジスト被膜（感光層）を形成できることが見出されている。それによって特に今後0.1 $\mu\text{m}$ のテクノロジーノットを目指して開発中のF<sub>2</sub>レーザー（157nm波長）を用いたフォトリソグラフィープロセスに好ましく利用できるものである。

本発明Vはまた、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものを基材に被覆してなる被膜に関する。

本発明の被膜は、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマーからなるものであって、該含フッ素ポリマーが真空紫外領域での光に対して透明性の高いものを被覆した被膜である。

本発明の被膜に用いられる酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマーは157nmでの分子吸光度係数が3.0 $\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは1.5 $\mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらに好ましくは1.0 $\mu\text{m}^{-1}$ 以下のものである。

これらの真空紫外領域での透明性の高い含フッ素ポリマーを基材に被覆した被膜は、F<sub>2</sub>レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスにおいて、レジスト被膜（感光層）として当然有用であるが、それ以外にF<sub>2</sub>リソグラフィーに用いるペリクル用途や、レンズなどの周辺光学部品やシリコンウェハーの反射防止膜、レンズや周辺光学部品の非粘着防汚膜などに利用できるため好ましい。

本発明の被膜は、目的、狙い、用途に従ってあらゆる

基材に施すことができる。特に透明性を必要とする用途、光学用途では、シリコンウェハー、ガラス、 $\text{LiF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、などの無機系基材、アクリル樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂、その他金属系基材などにも施される。

膜厚は、目的、用途に応じて広く選択できるが、透明性を狙いとする用途に利用する場合は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $0.3\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜であることが好ましい。

さらに本発明の被膜をフォトレジストのレジスト被膜（感光層）として用いる場合は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布し、成膜した被膜であることが好ましい。

本発明のレジスト被膜は、前述の化学増幅型フォトレジスト組成物をスピンコート等の塗装方法によってシリコンウェハーのような支持体上に塗布し、乾燥することによって形成され、被膜中には、酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)、光酸発生剤(B)、その他の添加物など固形分成分が含まれている。

本発明のレジスト被膜の膜厚は、通常 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の薄層被膜であり、好ましくは $0.5\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の薄膜である。

さらに本発明のレジスト被膜は、真空紫外領域の透明性が高いものが好ましく、具体的には $157\text{nm}$ 波長の分子吸光度係数が $3.0\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下のものであり、好ましくは $1.5\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下、さらには $1.0\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $\text{F}_2$ レーザー（ $157\text{nm}$ ）の光線を用いるリソグラフィープロセスに効果的に利用できる点で好ましい。

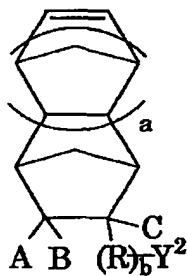
なお、本発明のレジスト被膜が施される基材は、従来

レジストが適用される各種基材が同様に利用できる。たとえばシリコンウェハー、有機系または無機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー、ガラス基板などのいずれでもよい。特に有機系反射防止膜が設けられたシリコンウェハー上での感度、プロファイル形状が良好である。

本発明（発明 V）の第 2 は新規な含フッ素重合体に関するものである。

本発明 V の含フッ素重合体の第 1 は、酸反応性の官能基を有する新規な含フッ素ノルボルネン誘導体に由来する構造単位を含むものであり、詳しくは

式 V-(1):



V-(1)

(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、Y<sup>2</sup>は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)

に示される酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位M1を含む数平均分子量が1000~1000000の含フッ素重合体である。

本発明Vの新規な含フッ素重合体の第2は、  
式V-(2)；



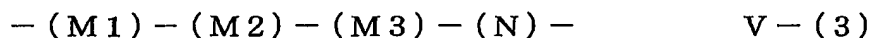
構造単位M1が式V-(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位、

構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

構造単位NがM1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体でありM1+M2=100モル%としたときM1/M2は1~99/1~99モル%比であり、構造単位M1を1~99モル%、構造単位M2を1~99モル%および構造単位Nを0~98モル%含んでなる分子量1000~100000の含フッ素重合体である。

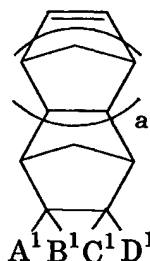
本発明Vの新規な含フッ素重合体の第3は、  
式V-(3)：



構造単位M1式V-(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位、

構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

構造単位M3が式(4)：



(4)

(式中、A¹、B¹、C¹およびD¹はH、F、炭素数1~10のア



ルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、 $a$ は0または1～3の整数)

で示される脂環式単量体に由来する構造単位、  
構造単位NがM1、M2、M3と共重合可能な単量体に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体であり  $M1 + M2 + M3 = 100$  モル%としたとき  $M1 + M3 / M2$  は  $30 / 70 \sim 70 / 30$  モル%比であり、構造単位M1を1～98モル%、構造単位M2を1～98モル%、構造単位M3を1～98モル%、および構造単位Nを0～97モル%含んでなる数平均分子量1000～1000000の含フッ素重合体である。

これらの新規な含フッ素重合体において構造単位M1の具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体において構造単位M2の具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体において構造単位M3の具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体において構造単位Nの具体的に好ましいものは、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体を構成する構造単位M1、

M2、M3、Nの好ましい組成例（組成比率など）は本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体を構成する構造単位M1の酸反応性基の好ましい例示については、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

また、新規な含フッ素重合体の製造方法についての好ましい例示は、本発明の化学増幅型レジスト組成物に用いた、酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)で記載した具体例が、同様に好ましく例示できる。

これら三種の新規な含フッ素ポリマーは、式V-(1)の新規なノルボルネン誘導体由来の構造単位を有することが特徴であり、これら新規ノルボルネン誘導体は、種々の方法によって得ることができるが、一般的に酸反応性基Y<sup>2</sup>を有する含フッ素エチレン性単量体とシクロペンタジエン類とのDiers-Alder反応によって得ることができるものである。

これらの含フッ素重合体は、透明性が高く、低屈折性、高T<sub>g</sub>といった性質を持ち、なお酸反応性、酸縮合性（架橋性）の官能基を有している点から、レジスト用途だけでなく反射防止膜、ペリクル、光ファイバー、光導波路などの光学用途に好ましく利用できる。

なお、この第Vの発明に直接係わる合成例は合成例8～10であり、実施例は実施例36、41～44、58、78、79、97～99、105～107比較例1、2である。

## 実施例

つぎに本発明を実施例などにより説明するが、本発明はこれらの実施例などに限定されるものではない。

### 合成例 1 (−OC−(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基を有する含フッ素アクリレート の合成)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下漏斗を備えたガラス製の 1 L 4 ッロフラスコに塩化メチレン 400 g、tert-ブタノール 103.6 g、トリエチルアミン 111 g を仕込み、5℃に氷冷し保った。

窒素気流下、攪拌を行ないながら、α-フルオロアクリル酸フルオライド：CH<sub>2</sub>=CFCOF の 92 g を約 60 分かけて滴下した。

滴下終了後、室温まで温度を上げ、1.5 時間攪拌を継続した。

反応終了後の混合物を水洗した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、蒸留により、t-ブチル-αフルオロアクリレート CH<sub>2</sub>=CFCOOC−(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 105 g を得た。同定は GC-Mass、<sup>19</sup>F-NMR、<sup>1</sup>H-NMR、IR 分析により構造を確認した。

### 実施例 1 (−OC−(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基を有する含フッ素アクリレート共重合体の合成)

還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた 200 ml ガラス製 4 ッロフラスコに、CH<sub>2</sub>=CFCOOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : 12 g、合成例 1 で得た CH<sub>2</sub>=CFCOOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : 2.5 g を酢酸エチル 50 g に溶かし、攪拌しながら窒素ガスを約 30 分間バブリングした。

ついでメルカプト酢酸イソオクチルの 0.207 g と 2,2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の 0.052 g を加え、

65℃で5時間加熱攪拌した。粘度の高いポリマー溶液を得た。

ポリマー溶液を大量のn-ヘキサン中に注ぎ、ポリマーを析出させた。析出したポリマーを取り出し乾燥し10.5gの重合体を単離した。重合体の組成は、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析より $\text{CH}_2=\text{CFCOOC}(\text{CH}_3)_3$ ： $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}(\text{CF}_3)_2$  = 23：77モル%の構造単位を有する重合体であった。元素分析によるF原子：45.48wt%、GPC分析による数平均分子量 $M_n$ は160000、DSC分析によるガラス転移点(TG)は123℃であった。

実施例 2 (−OC−(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基を有する含フッ素アクリレート共重合体の合成)

実施例 1 と同じ装置において、 $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}(\text{CF}_3)_2$ ：8.9g、合成例 1 で得た $\text{CH}_2=\text{CFCOOC}(\text{CH}_3)_3$ ：5.3g、メルカプト酢酸イソオクチル0.047g、AIBN：0.014gを用いて、70℃で5時間反応させた以外は実施例 1 と同様にして、重合およびポリマーの精製を行ない、8.5gの重合体を得た。

重合体の組成は、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析より $\text{CH}_2=\text{CFCOOC}(\text{CH}_3)_3$ ： $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}(\text{CF}_3)_2$  = 47：53モル%の構造単位を有する重合体であった。元素分析によるF原子：38.64重量%、GPC分析による $M_n$ ：50000、DSC分析によるTG：130℃であった。

実施例 3 (OH基を有する含フッ素アリルエーテルホモポリマーの合成)

攪拌装置を備えた100mlガラス製フラスコに、パーフルオロ−(1,1,9,9-テトラヒドロ−2,5-ビストリフルオロメチル−3,6-ジオキサノール)

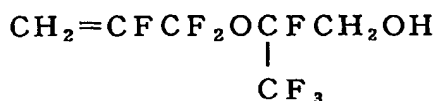


20.4gと $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{COO}-]_2$ の8.0wt%パーフルオロヘキサン溶液8.6gを入れ、充分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下、20℃で24時間攪拌を行なった。高粘度の固体が生成した。

得られた固体をジエチルエーテルに溶解させたものを、パーフルオロヘキサンに注ぎ、分離、乾燥させ、無色透明な重合体を18.6g得た。 $^{19}\text{F}$ -NMR分析、IR分析により、上記含フッ素アリルエーテルの構造単位のみからなる、側鎖末端にOH基を有する含フッ素重合体であった。テトラヒドロフラン(THF)を溶媒に用いるGPC分析により数平均分子量は、21000であった。

**実施例4**(OH基を有する含フッ素アリルエーテルのホモポリマーの合成)

パーフルオロ-(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノール)にかえて、パーフルオロ-(1,1,6,6-テトラヒドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサ-5-ヘキサノール)



の12gを用いた以外は実施例3と同様にして、重合およびポリマーの精製を行なったところ、無色透明な重合体10.5gを得た。

$^{19}\text{F}$ -NMR、IR分析により、上記含フッ素アリルエーテルの構造単位のみからなる、側鎖末端に-OH基を有する含フッ素重合体であった。GPC分析により数平均分子

量は7300であった。

合成例 2 (−OCH<sub>2</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基を有する含フッ素アリルエーテルの合成)

合成例 1 と同様な 200ml ガラス製 4 ッロフラスコにテトラヒドロフラン 50ml を入れ、窒素気流下、あらかじめヘキサンにて洗浄したナトリウムハイドライド (60%) 7.8 g を加えたのち、5℃に冷却しパーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロオメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール



の 80 g をゆっくり滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。ついでクロロ酢酸-*t*-ブチル: ClCH<sub>2</sub>COOC-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の 30 g を 30 分かけて滴下し、室温で 2 時間攪拌した。

混合物を 500ml の中に放ち、有機層を分液、水洗、乾燥、蒸留することによって式:

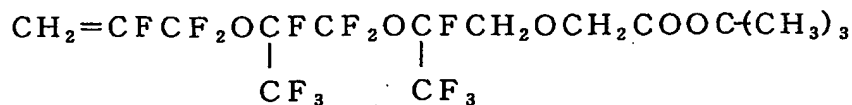


で示される酸解離性基を有する含フッ素アリルエーテルを 58.0 g 得た。沸点 75~77℃ / 7mmHg。

<sup>19</sup>F-NMR、<sup>1</sup>H-NMR、IR 分析により、上記単量体を同定し、確認した。

実施例 5 (−OCH<sub>2</sub>COOC-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基を有する含フッ素アリルエーテル重合体の合成)

パーフルオロー (1, 1, 9, 9-テトラヒドロ-2, 5-ビストリフルオロオメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール) にかえて、合成例 2 で得た酸解離性基を有する含フッ素アリルエーテル



の 6.7 g と パーフルオロ - (1, 1, 9, 9-テトラヒドロ  
-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノ  
ネノール)



の 15.3 g を用いた以外は実施例 3 と同様にして重合とポリ  
マーの精製を行ない、無色透明な重合体 19.3 g を得た。

$^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR 分析より重合体は、上記各単量  
体の構造単位  $-\text{OCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  基含フッ素アリルエー  
テル： $-\text{CH}_2\text{OH}$  基含フッ素アリルエーテル = 26：74 モ  
ル % の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 14400 であった。

実施例 6 ( $-\text{OCH}_2\text{COOC}-(\text{CH}_3)_3$  基を有する含フッ素ア  
リルエーテル重合体の合成)

合成例 2 で得た酸解離性基を有する含フッ素アリルエ  
ーテル



の 13.45 g と パーフルオロ - (1, 1, 9, 9-テトラヒドロ  
-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノ  
ネノール)



の 10.2 g を用いた以外は、実施例 5 と同様にして重合お

よびポリマーの精製を行ない、無色透明な重合体 20.1 g を得た。

$^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析により、この重合体は、上記各単量体の構造単位で  $-\text{OCH}_2\text{COOC}-(\text{CH}_3)_3$  基含フッ素アリルエーテル： $-\text{CH}_2\text{OH}$  基含フッ素アリルエーテル = 43 : 57 モル % の共重合体であった。

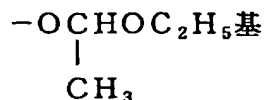
GPC分析により数平均分子量は 13200 であった。

実施例 7 (OH 基を有する含フッ素アリルエーテル重合体の 1-エトキシエチル化)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下漏斗を備えたガラス製の 100ml 4 ッロフラスコに、実施例 3 で得た OH 基を有する含フッ素アリルエーテルホモポリマーの 10.0 g とジエチルエーテル 50ml に入れ完全に溶解させたのち、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 0.023 g を溶解させた。窒素気流下、室温で攪拌を行ないながらエチルビニルエーテル 0.44 g をジエチルエーテル 10ml に溶解させたものを 30 分かけて滴下した。

反応後の混合物を n-ヘキサン 500ml へ注ぎ、ポリマーを析出させ、分離、乾燥させ、無色透明な重合体 9.1 g を得た。 $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析によりこの重合体の 1-エトキシエチル化率 (OH 基と 1-エトキシエチル基の合計に対する 1-エトキシエチル基の割合) は 15 モル % であった。

このものは、



含フッ素アリルエーテル /  $-\text{CH}_2\text{OH}$  基含フッ素アリルエ



ーテル＝15／85モル％の組成の構造単位を有する共重合体であった。

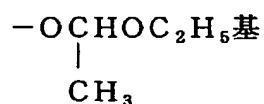
GPC分析により数平均分子量は20200であった。

実施例 8 (OH基を有する含フッ素アリルエーテル重合体の1-エトキシエチル化)

エチルビニルエーテルを0.88gを用いた以外は実施例7と同様にして1-エトキシエチル化反応、ポリマーの精製を行ない、無色透明な重合体9.5gを得た。

$^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析により、この重合体の1-エトキシエチル化率は38モル％であった。

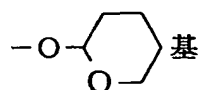
このものは、



含フッ素アリルエーテル／ $\text{—CH}_2\text{OH}$ 基含フッ素アリルエーテル＝38／62モル％の組成の構造単位を有する共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は19200であった。

合成例 3 (



を有する含フッ素アリルエーテルの合成)

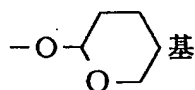
合成例1と同様なガラス製4ツロフラスコにジクロロメタン50ml、パーフルオロー(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)の80gとp-トルエンスルホン酸1水和物0.02gを溶解させた。攪拌を行ないながら室温にてジヒド

ロピラン

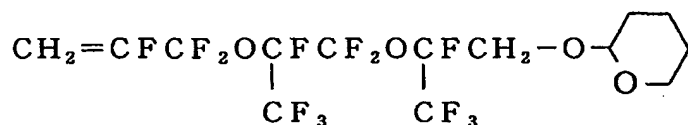


の 17.6 g を 30 分間かけて滴下したのち、室温で 6 時間  
 攪拌を継続した。

反応後の混合物が蒸留により



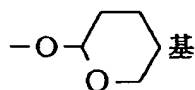
を有する含フッ素アリルエーテル



を 63.4 g 得た。沸点 74~76℃ / 4mmHg であった。

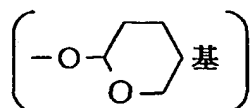
$^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR、IR 分析により構造を確認した。

実施例 9 (

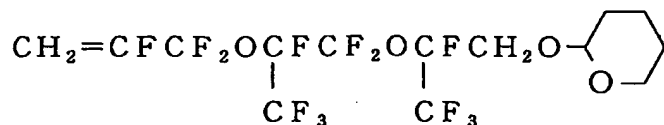


を有する含フッ素アリルエーテル重合体の合成)

パーフルオロ-(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-  
 ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)  
 )にかえて合成例 3 で得た酸解離性基



を有する含フッ素アリルエーテル

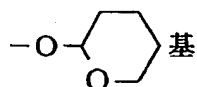


の12.3gとパーフルオロ-(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ネノール)



の10.2gを用いた以外は実施例3と同様にして重合およびポリマーの精製を行ない、無色透明な重合体19.1gを得た。

$^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析により、この重合体は上記各単量体の構造単位からなり、



含フッ素アリルエーテル／ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基含フッ素アリルエーテル＝65／35モル％の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は10200であった。

#### 実施例10 (OH基を有する含フッ素環状ポリマーの合成)

攪拌装置を備えた200mlガラス製フラスコに、パーフルオロ-(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサノネノール)



の6.1g、パーフルオロ(5,5-ジヒドロ-アシルビニ

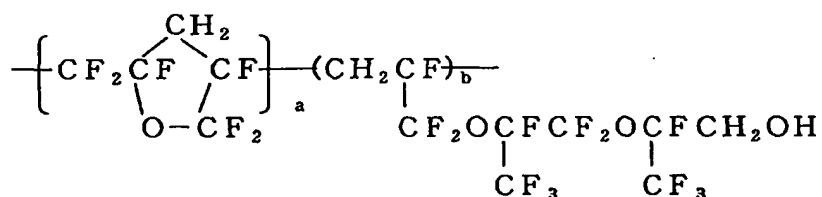
ルエーテル)

$[\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2]$  の 6.7 g、HFC-225 ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$  /  $\text{CClF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$  の混合物) の 160 g および  $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3-\text{COO}]_2-$  の 8.0 wt% パーフフルオロヘキサン溶液 6.9 g を入れ、十分に窒素置換を行なったのち、窒素気流下、20℃で24時間攪拌を行なった。反応混合物中の溶媒をエヴァポレーターで留去、濃縮したのちヘキサン中に注ぎポリマーを析出、分離、乾燥を行なったところ、無色透明な重合体 10.2 g を得た。

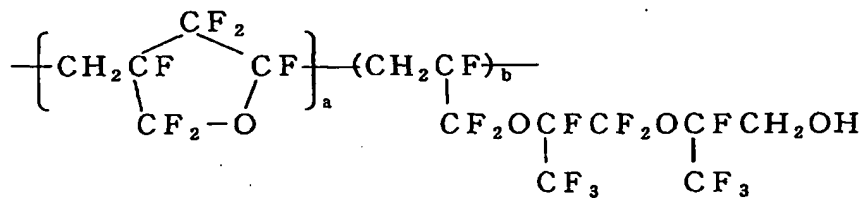
得られた重合体は、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、THFなどの汎用溶剤に対して溶解性は良好であった。

重合体のIR分析は、-OH基の吸収がみられ、二重結合の吸収 (1400~1700 Å の範囲) はみられなかった。

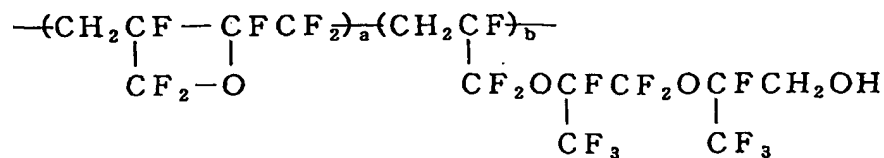
また、 $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析により、重合体は



または、



または、



のいずれかの環状構造を示し、構造単位の比率（a / b）が65 / 35モル % 比の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は18300であった。

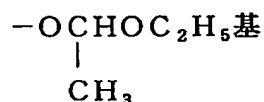
実施例 11（OH基を有する環状ポリマーの1-エトキシエチル化）

実施例7と同様のガラス製100ml 4ツロフラスコに実施例10で得たOH基を有する環状ポリマー10.0gとジエチルエーテル50mlを入れ完全に溶解させたのちp-トルエンスルホン酸1水和物0.012gを溶解させた。窒素気流下室温で攪拌を行ないながらエチルビニルエーテル1.1gをジエチルエーテル10mlに溶解させたものを30分かけて滴下した。

反応後の溶液から実施例7と同様にポリマーを単離し、無色透明な重合体9.6gを得た。

IR分析により-OH基の消失が確認され、 $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR分析により重合体の1-エトキシエチル化率は100%であった。

つまり実施例10に記載の環状構造単位／



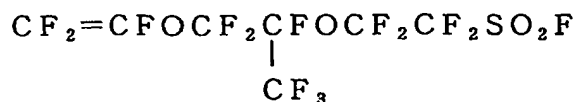
含有アリルエーテル構造単位が65 / 35モル % 比の共重合体であった。

GPC分析による数平均分子量は17500であった。

実施例 12（-OH基と-SO<sub>3</sub>H基を有する含フッ素ポリマーの合成）

パーフルオロー（1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノ-

ル)にかえて、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を有するパーフルオロビニルエーテル



の2.2gとパーフルオロー(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)



の18.4gを用いた以外は実施例3と同様にして、重合とポリマーの精製を行ない、無色透明な重合体17.8gを得た。

得られたポリマーを10%NaOH水に浸し加水分解させ、 $^1\text{N}-\text{HCl}$ 水溶液に浸し、水洗後、乾燥させ、重合体16.1gを得た。

$^{19}\text{F}-\text{NMR}$ 、 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 、IR分析により、上記各単量体の構造単位、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 含有パーフルオロビニルエーテル/OH基含有含フッ素アリルエーテルが8.7/91.3モル%比の共重合体であった。

**実施例13**( $-\text{OH}$ 基と $-\text{COOH}$ 基を有する含フッ素アリルエーテル重合体の合成)

パーフルオロー(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)に代えて、パーフルオロー(9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネン酸)



の 10.7 g と、パーフルオロ-(1,1,9,9-テトラヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネノール)



の 10.2 g を用いた以外は、実施例 3 と同様にして重合とポリマー精製を行ない無色透明な重合体 16.5 g を得た。

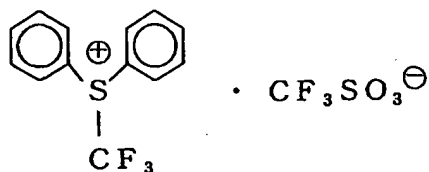
$^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR 分析より、上記各単量体の構造単位、COOH 含有含フッ素アリルエーテル / OH 基含有含フッ素アリルエーテルが 53 / 47 モル % 比の共重合体であった。

実施例 14~24 (塗布用組成物の作成と真空紫外領域 157 nm の透明性の測定)

#### (1) 塗布用組成物の作成

表 1 に示した酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) と光酸発生剤 (B) および溶剤 (C) を表記載の比率で混合、溶解させたものを、0.5  $\mu\text{m}$  PTFE 製メンブランフィルターで濾過した。

なお光酸発生剤として S-(トリフルオロメチル)-ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート



を用いた。

## (2) コーティング

### ① 透明性測定用基材 ( $\text{MgF}_2$ ) への塗布

$\text{MgF}$ の基板の上に、各塗布用組成物をスピンコーターを用い、室温で1000回転の条件でコートした。塗布後100℃で15分間焼成し、透明な被膜を作成した。

### ② 膜厚測定

$\text{MgF}$ 基板にかえてシリコンウエハーを用いた以外は上記と同じ条件でそれぞれの塗布用組成物を用いてシリコンウエハー上に被膜を形成した。

AFM装置 (セイコー電子(株)SPI3800) にて被膜の厚さを測定した。結果を表1に示す。

## (3) 真空紫外領域の透明性測定

### ① 測定装置

- ・ 瀬谷一波岡型分光装置 (高エネルギー研究機構: BL-7B)
- ・ スリット 7 / 8 - 7 / 8
- ・ 検出器 PMT
- ・ グレーティング (GII: ブレーズ波長160nm、1200本/mm)

光学系は、H. NambaらのRev. Sic. Instrum., 60(7)、1917(1989)を参照。

### ② 透過スペクトルの測定

各塗布用組成物から(2)①の方法で得た $\text{MgF}_2$ 基板の上に形成した被膜の200~100nmの透過スペクトルを上記の装置を用いて測定した。

その中から157nmにおける透過率(%)を表1に示した。さらに透過率と被膜の膜厚から分子吸光度係数を算出し、



表 1 に示した。

表 1

実施例No.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
含フッ素ポリマー(A)	実施例1	実施例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例5	実施例6	実施例5	実施例6	実施例10	実施例11
ポリマーのタイプ	含フッ素アクリル					含フッ素アリルエーテル系					含フッ素環状ポリマー
官能基の種類	-COOC-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					-OH					$\begin{array}{c} \text{—OCHOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
官能基量(モル%)	23	47	23	47	100	26/74	43/57	26/74	43/57	35	35
光酸発生剤(B) <sup>1)</sup> (A)に対する重量%	—	—	5.5	5.2	—	—	—	4.0	4.0	—	—
溶剤(C) ポリマー濃度(%)	酢酸 ブチル 3.0	酢酸 ブチル 3.0	酢酸 ブチル 3.0	酢酸 ブチル 3.0	酢酸 ブチル 5.0	酢酸 ブチル 5.0	酢酸 ブチル 5.0	酢酸 ブチル 5.0	酢酸 ブチル 5.0	酢酸 ブチル 5.0	酢酸 ブチル 5.0
膜厚(nm)	149	140	123	104	112	96	85	138	126	170	155
157nmでの透過率 (%)	44.8	50.3	48.7	56.3	94.5	82.0	76.9	77.1	68.6	71.4	69.5
157nmでの分子吸 光度係数(μm <sup>-1</sup> )	2.34	2.13	2.54	2.40	0.22	0.90	1.34	0.82	1.30	0.86	1.02

1) 光酸発生剤：S-(トリフルオロメチル)-ペンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルフォネート

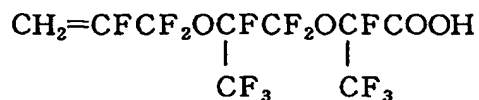
実施例 25 (酸反応性の確認)

実施例 6 で得た  $-\text{OCH}_2\text{COOC}-(\text{CH}_3)_3$  基を有する含フッ素アリルエーテル重合体 1.0 g を 0.1N-HCl 水 50ml に 50℃、1 時間浸漬させた。つぎに上記塩酸水に浸漬させたポリマーと、浸漬させない、実施例 6 で得た重合体の 1.0 g のそれぞれを、2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 50ml に 50℃ 1 時間浸漬させた。

実施例 6 の重合体自体は、上記アルカリ水溶液には不溶であったが、実施例 6 の重合体を HCl 水に浸漬させたものはアルカリ水溶液に完全に溶解した。

実施例 26 (COOH 基を有する含フッ素アリルエーテルとフッ化ビニリデンとの共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージおよび温度計を備えた 100ml ステンレススチール製オートクレーブにパーフルオロ (9,9-ジヒドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサー-8-ノネン酸) :



の 3.52 g とパーフルオロヘキサン 50ml、ジノルマルプロピルパーオキシカーボネート (NPP) 0.1 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりフッ化ビニリデン (VdF) 8.9 g を仕込み、40℃ にて 20 時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 12.8 kgf/cm<sup>2</sup>G から 9.8 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、析出した固形物を取り出し、ジエチルエーテルに溶解させ、ヘキサンとトル

エンとの混合溶剤（50／50）で再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体4.8gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、VdF／COOH基含有含フッ素アリルエーテルが81／19モル％の共重合体であった。

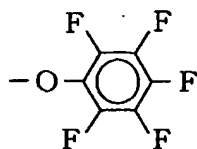
実施例27（OH基を有するビニルエーテルとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成）

実施例26と同様のオートクレーブに2-ヒドロキシエチルビニルエーテルの12gとHFC-225（実施例10と同じもの）の40ml、ジノルマルプロピルパーオキシカーボネート（NPP）0.95gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン（TFE）13.8gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の12.8kgf／cm<sup>2</sup>Gから9.0kgf／cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、析出した固形物を取り出し、アセトンに溶解させ、ヘキサンとベンゼンとの混合溶剤（50／50）で再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体6.5gを得た。

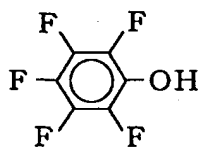
この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE／2-ヒドロキシエチルビニルエーテルが52／48モル％の共重合体であった。

合成例4（



基を有する含フッ素アクリレートの合成)

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下漏斗を備えたガラス製の500mlの4ツロフラスコに塩化メチレン150ml、パーフルオロフェノール：

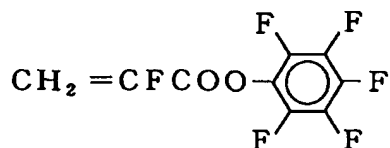


40.4g、トリエチルアミン30.1gを仕込み、5℃に氷冷し保った。

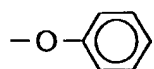
窒素気流下、攪拌を行ないながら、 $\alpha$ -フルオロアクリル酸フルオライド： $\text{CH}_2=\text{CFCOF}$ の25gを約30分かけて滴下した。

滴下終了後、室温まで温度を上げ、2.5時間攪拌を継続した。

反応終了後の混合物を水洗した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、蒸留により、パーフルオロフェニル- $\alpha$ -フルオロアクリレート：



47g (56~57℃ / 7.0mmHg) を得た。同定はGC-Mass、 $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR、IR分析により構造を確認した。

合成例 5 (

基を有する含フッ素アクリレートの合成)

合成例 4 においてパーフルオロフェノールに代えてフェノールを 21 g 用いた以外は合成例 4 と同様にして反応を行なったところ、フェニル- $\alpha$ フルオロアクリレート:



28 g を得た。同定は GC-Mass、 $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMR、IR 分析により構造を確認した。

実施例 28 (パーフルオロフェニル- $\alpha$ フルオロアクリレートの単独重合体の合成)

実施例 3 と同様な 100ml ガラス製フラスコに合成例 4 で得たパーフルオロフェニル- $\alpha$ フルオロアクリレート 7 g と酢酸エチル 20ml を加え、攪拌しながら窒素ガスを約 30 分間バブリングした。ついで、2,2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) の 0.06 g を加え、60℃ にて 3 時間加熱攪拌し、粘度の高いポリマー溶液を得た。

このポリマー溶液を酢酸エチルとメタノールの混合液 (50/50) に加え、ポリマーを析出させて取り出し、さらに N-メチルピロリドンに溶解させ、酢酸エチルとメタノールとの混合液 (50/50) で再沈殿させ、乾燥を行なったところ、4.5 g の単独重合体を得られた。

実施例 29 (フェニル- $\alpha$ フルオロアクリレートの単独重合体の合成)

実施例 28 において、パーフルオロフェニル- $\alpha$ フルオロアクリレートに代えて合成例 5 で得たフェニル- $\alpha$ フ

ルオロアクリレート4.5gを用いた以外は実施例28と同様にして単独重合体の合成を行なったところ、3.2gの単独重合体を得られた。

実施例30～35（真空紫外線領域157nmの透明性の測定）

つぎに示す工程で真空紫外線領域157nmの透明性の測定を行なった。

(1)塗布用組成物の作製

表2に示す含フッ素ポリマーと溶剤を同表に記載の比率で混合し溶解させたものを0.5 $\mu$ mPTFE製メンブランフィルターで濾過した。

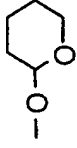
(2)コーティング

実施例14の同様にしてMgF<sub>2</sub>基材上への塗布および膜厚測定を行なった。結果を表2に示す。

(3)真空紫外線領域157nmの透明性の測定

実施例14と同様にして透過スペクトルを測定し、157nmにおける透過率と分子吸光度係数を算出した。結果を表2に示す。

表 2

実施例番号	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
含フッ素ポリマー	実施例8	実施例9	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
ポリマーのタイプ	含フッ素アリルエーテル系		VdF/含フッ素 アリルエーテル	TFE/ビニル エーテル	含フッ素アクリル	
官能基の種類	$\text{-OCHOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3$		-COOH	-OH	-	-
官能基のモル(%)	38	65	19	48	-	-
溶 剤	酢酸ブチル	酢酸ブチル	酢酸ブチル	酢酸ブチル	NMP	NMP
ポリマー濃度(%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
膜厚(nm)	380	163	130	80	160	200
157nmでの透過率 (%)	75.2	79.6	47.0	44.2	61.5	3.04
157nmでの分子吸光 度係数( $\mu\text{m}^{-1}$ )	0.33	0.61	2.5	4.4	1.3	7.6

## 実施例 36 (含フッ素ノルボルネンの合成)

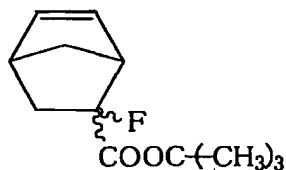
還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下漏斗を備えたガラス製の300mlの4ッロフラスコにシクロペンタジエン61

g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート26g、テトラヒドロフラン50mlおよびハイドロキノン0.1gを仕込み、25℃に保った。

窒素気流下、撹拌を行ないながら、ボロントリフルオリド・ジエチルエーテル錯体4.0gを滴下し、滴下終了後、室温で48時間撹拌して反応させた。

反応終了後、蒸留によりテトラヒドロフランを留去し、残留物を取り出し、水を加え、塩化メチレンにより抽出した。塩化メチレン層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

乾燥後有機層を分離し、塩化メチレンをエバポレーターで留去した後、蒸留により酸反応性基を有する含フッ素ノルボルネン：



14g (70~72℃ / 2mmHg) を得た。

同定はGC-Mass、 $^{19}\text{F}$ -NMR、 $^1\text{H}$ -NMRにより構造を確認した。

実施例37 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の300mlのオートクレーブにビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(2-ノルボルネン)の10.5g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート16.2g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを



入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)22.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の7.5kgf/cm<sup>2</sup>Gから4.2kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体36.5gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE／2-ノルボルネン／tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートが11／20／69モル％の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は23000であった。

実施例 38 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の300mLのオートクレーブに2-ノルボルネンの10.5g、合成例 1で得たtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート16.2g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.8kgf/cm<sup>2</sup>Gから8.5kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体24.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが19/22/59モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は17000であった。

実施例 39 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の300mlのオートクレーブに2-ノルボルネンの10.5g、合成例 1 で得た*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート9.8g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.8kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体20.9gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが31/30/39モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は9800であった。

実施例 40 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の300mlのオートクレーブに2-ノルボ

ルネンの11.8g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート9.8g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.2kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.1kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体18.0gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが45/35/20モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4300であった。

#### 実施例41(テトラフルオロエチレンと含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

実施例26と同様の300mlのオートクレーブに実施例36で得た含フッ素ノルボルネン15.9g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)30.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.2kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.6kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体8.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/含フッ素ノルボルネンが50/50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4600であった。

実施例42 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

実施例26と同様の300mlのオートクレーブに2-ノルボルネンの7.0g、実施例36で得た含フッ素ノルボルネン47.5g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)30.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.1kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.3kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体13.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/含フッ素ノルボルネンが50/14/36モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4600であった。

実施例43 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の 300ml のオートクレーブに 2-ノルボルネンの 14 g、実施例 36 で得た含フッ素ノルボルネン 31 g、HCFC-141b の 140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 1.0 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 30.0 g を仕込み、40℃にて 12 時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 10.2 kgf/cm<sup>2</sup>G から 8.9 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 17.5 g を得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR 分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/含フッ素ノルボルネンが 53/25/22 モル% の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 4000 であった。

**実施例 44** (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の 300ml のオートクレーブに 2-ノルボルネンの 27.3 g、実施例 36 で得た含フッ素ノルボルネン 47.4 g、HCFC-141b の 140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 1.0 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 30.0 g を仕込み、40℃にて 12 時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 10.1 kgf/cm<sup>2</sup>G から 9.5 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した。

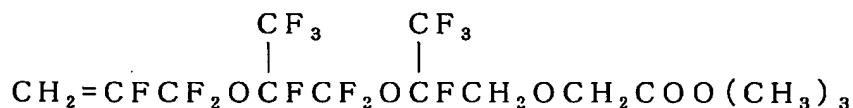
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体16.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/含フッ素ノルボルネンが56/29/15モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は5300であった。

**実施例 45** (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと含フッ素アリルエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の300mlのオートクレープに2-ノルボルネンの17.0g、合成例 2 で得た含フッ素アリルエーテル



39.1g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.5kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

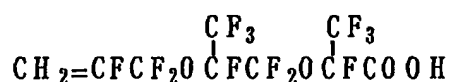
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体9.0gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/含フッ素アリルエーテルが50/34/16モル%の共重合体であった。

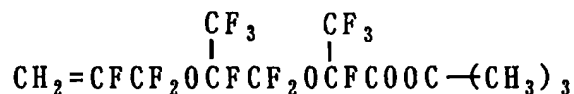
GPC分析により数平均分子量は3900であった。

合成例 6 (−COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基を有する含フッ素アリルエーテルの合成)

合成例 1 と同様な 300ml ガラス製 4 ッロフラスコにピリジン 50ml を入れ、窒素気流下、塩化チオニル 50g を加えたのち、5℃に冷却しパーフルオロー (9,9-ジハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサー-8-ノネン酸)



の 84g をゆっくり滴下し、さらに氷冷下 3 時間攪拌した後、過剰の塩化チオニル及び溶媒を減圧留去し反応混合物を得た。あらかじめ合成例 1 と同様な 200ml ガラス製 4 ッロフラスコにトリエチルアミン 50ml、塩化メチレン 50ml、tert-ブチルタノール 20g を加え 5℃に冷却したところに、この反応混合物をゆっくりと滴下した。滴下終了後室温までもどしさらに 12 時間攪拌した。混合物を 500ml の 1 N 塩酸中に放ち、有機層を分液、水洗、乾燥、蒸留することによって式：



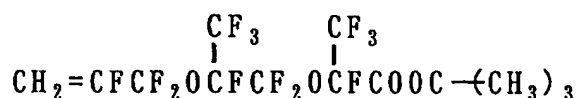
で示される酸解離性基を有する含フッ素アリルエーテルを 76.0g 得た。沸点 42~46℃ / 0.2mmHg。

<sup>19</sup>F-NMR、<sup>1</sup>H-NMR、IR 分析により、上記単量体を同定し、確認した。

実施例 46 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと含フッ素アリルエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26 と同様の 300ml のオートクレーブに 2-ノルボ

ルネンの 17.0g、合成例 6 で得た含フッ素アリルエーテル



33.2g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.3kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.4kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

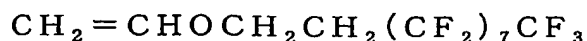
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体12.0gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/含フッ素アリルエーテルが47/40/13モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4400であった。

実施例 47 (テトラフルオロエチレンと含フッ素ビニルエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の100mlのオートクレーブに含フッ素ビニルエーテル：



24.5g、HCFC-141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら



系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の  $10.0 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$  から  $3.4 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$  まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合物を取り出し H CFC-141b、メタノール、ヘキサンで洗浄し、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 16.5 g を得た。 $^1\text{H-NMR}$  および  $^{19}\text{F-NMR}$  分析の結果より、TFE/含フッ素ビニルエーテル = 51/49 モル % であった。

実施例 48~57 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の脱保護およびアルカリ現像液に対する溶解性)

#### (1) 脱保護

100 ml のナスフラスコに各種のノルボルネンとテトラフルオロエチレンと tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体 5 g を塩化メチレン 80 g に溶解させ、表 3 に示すトリフルオロ酢酸を加え室温で 12 時間攪拌した。反応後、過剰のトリフルオロ酢酸と塩化メチレンを減圧留去した。残った固体成分を蒸留水で数回洗い、テトラヒドロフランに溶かしてヘキサンで再沈殿し、共重合体を分離した。脱保護率を  $^1\text{H-NMR}$  および  $^{19}\text{F-NMR}$  分析の結果より算出した。結果を表 3 に示す。

#### (2) コーティング

実施例 14 と同様にして得られた共重合物をプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) に 3.0 % 溶解させてシリコン基盤上へ塗布した。

## (3) アルカリ現像液に対する溶解性

2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシイド水溶液を共重合物を塗布したシリコン基材上に滴下して、溶解性を評価した。結果を表3に示す。

表 3

実施例No.	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
含フッ素ポリマー	実施例37	実施例37	実施例37	実施例38	実施例38	実施例38	実施例39	実施例39	実施例39	実施例40
トリフルオロ酢酸 (g)	4	8	16	4	8	16	4	8	16	16
脱保護率(%)	5	44	68	10	58	75	32	55	84	90
COOH含有量 (%)	4	30	46	6	34	44	13	21	33	18
アルカリ現像液に 対する溶解性	溶解せず	溶解	溶解	溶解せず	溶解	溶解	溶解せず	一部残渣 あり	溶解	一部残渣 あり

実施例 58 (テトラフルオロエチレンと含フッ素ノルボルネンとの共重合体の脱保護およびアルカリ現像液に対する溶解性)

実施例 48と同様にして実施例 41で得た含フッ素ポリマーの脱保護およびアルカリ現像液に対する溶解性を評価した。トリフルオロ酢酸 16 g 用いて脱保護したサンプルは 2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液に溶解した。

実施例 59 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の 100 mL のオートクレーブにシクロペンテンの 3.4 g、合成例 1 で得た tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート 1.5 g、実施例 10 と同様の HCFC-225 の 40 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 0.3 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて 18 時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 8.0 kgf/cm<sup>2</sup>G から 7.7 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.7 g を得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートが 18/41/41 モル% の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は15000であった。

実施例 60 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブにシクロペンテンの1.7g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート1.5g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の8.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから7.7kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.9gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/シクロペンテン/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが29/36/35モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は14000であった。

実施例 61 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと tert-ブチル-メタクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブにシクロペンテンの3.4g、tert-ブチル-メタクリレート3.6g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)

0.3gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の8.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから7.9kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体3.8gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE／シクロペンテン／tert-ブチルメタクリレートが13／17／70モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は5800であった。

実施例 62 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブにシクロペンテンの1.7g、tert-ブチルメタクリレート1.5g、実施例 10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の9.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから8.9kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量にな

るまで真空乾燥を行ない、共重合体2.8gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチルメタクリレートが34/37/29モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は5600であった。

実施例63（（パーフルオロオクチル）エチレンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成）

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに（パーフルオロオクチル）エチレン( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ )の17.8g、合成例1で得た*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート5.9g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス（4-*tert*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)8.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の7.8kgf/cm<sup>2</sup>Gから7.5kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体7.8gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/（パーフルオロオクチル）エチレン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが9/9/82モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は170000であった。

実施例64（（パーフルオロオクチル）エチレンとテトラ

フルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに(パーフルオロオクチル)エチレンの22.3g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート1.5g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の7.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから5.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体3.0gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/(パーフルオロオクチル)エチレン/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが15/19/66モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は89000であった。

実施例65 ((パーフルオロオクチル)エチレンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-メタクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに(パーフルオロオクチル)エチレンの22.3g、合成例1で得たtert-ブチル-メタクリレート1.5g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライア

イス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の6.5kgf/cm<sup>2</sup>Gから5.5kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.0gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE／（パーフルオロオクチル）エチレン／tert-ブチルメタクリレートが37／30／33モル％の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は8100であった。

**実施例66**（（パーフルオロオクチル）エチレンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチルメタクリレートとの共重合体の合成）

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに（パーフルオロオクチル）エチレンの22.3g、合成例1で得たtert-ブチルメタクリレート0.71g、実施例10と同様のHFC-225の40ml、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（TCP）0.3gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の6.5kgf/cm<sup>2</sup>Gから6.2kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量にな



るまで真空乾燥を行ない、共重合体1.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE／（パーフルオロオクチル）エチレン／tert-ブチル-メタクリレートが34／36／30モル％の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は13000であった。

実施例 67（アリルアルコールとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成）

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブにアリルアルコール( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ )2.4g、合成例 1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート5.8g、実施例 10と同様のHCFC-225の40ml、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)8.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の6.2kgf/cm<sup>2</sup>Gから6.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体7.0gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE／アリルアルコール／tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが8／39／53モル％の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は12000であった。

実施例 68（アリルアルコールとテトラフルオロエチレン

とtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の100mLのオートクレーブにアリルアルコール2.9g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート1.5g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の9.2kgf/cm<sup>2</sup>Gから8.2kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.4gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/アリルアルコール/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが20/55/25モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は12000であった。

実施例69 (4, 4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オールとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに4, 4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール・THF付加体(CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH・THF)11.2g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート2.9g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシ

クロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)8.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の6.5kgf/cm<sup>2</sup>Gから6.2kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体5.9gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール/tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートが19/33/48モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は28000であった。

実施例70 (4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オールとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール・THF付加体14.0g、合成例1で得たtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート0.73g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)8.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の8.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから7.0kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.6gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが23/46/31モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は17000であった。

実施例71 (4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オールとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル-メタクリレートとの共重合体の合成)

実施例26と同様の100mLのオートクレーブに4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール・THF付加体14.0g、合成例1で得た*tert*-ブチル-メタクリレート3.6g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の8.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから7.9kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体3.3gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/4,4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール/*tert*-ブチル-メタクリレートが

10/35/55モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4900であった。

実施例 72 (4, 4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オールとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-メタクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブに4, 4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール・THF付加体14.0g、合成例1で得たtert-ブチル-メタクリレート0.72g、実施例10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.3gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の8.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから7.9kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.3gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/4, 4-ジトリフルオロメチル-1-ブテン-4-オール/tert-ブチル-メタクリレートが44/16/40モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は6100であった。

実施例 73 ((パーフルオロオクチル)エチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

温度計、滴下ろうと、還流管、三方コックのついた100mlの4つ口フラスコに、酢酸ブチル30ml、AIBNを0.5

g入れた。系内を十分に窒素置換したのち、窒素雰囲気下、オイルバスにより95℃まで速やかに昇温させた。その後、(パーフルオロオクチル)エチレン22.3gとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート3.7gと酢酸ブチルの混合溶液を、3時間かけて滴下した。滴下後さらに3時間攪拌し反応を続けた。

反応終了後、重合溶液を取り出しエバポレータにより濃縮した後、ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.7gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、(パーフルオロオクチル)エチレン/tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートが19/81モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は7700であった。

**実施例74** ((パーフルオロオクチル)エチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

温度計、滴下ろうと、還流管、三方コックのついた100mlの4つ口フラスコに、酢酸ブチル30ml、AIBNを0.5g入れた。系内を十分に窒素置換したのち、窒素雰囲気下、オイルバスにより95℃まで速やかに昇温させた。その後、(パーフルオロオクチル)エチレン17.9gとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート2.9gと酢酸ブチルの混合溶液を、3時間かけて滴下した。滴下後さらに3時間攪拌し反応を続けた。

反応終了後、重合溶液を取り出しエバポレータにより濃縮した後、ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体3.3g

を得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、(パーフルオロオクチル)エチレン/ $\text{tert}$ -ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが37/63モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は1800であった。

実施例 75 ((パーフルオロオクチル)エチレンと $\text{tert}$ -ブチル-メタクリレートとの共重合体の合成)

温度計、滴下ろうと、還流管、三方コックのついた100mlの4つ口フラスコに、酢酸ブチル30ml、AIBNを0.5g入れた。系内を十分に窒素置換したのち、窒素雰囲気下、オイルバスにより95℃まで速やかに昇温させた。その後、(パーフルオロオクチル)エチレン22.3gと $\text{tert}$ -ブチル-メタクリレート7.1gと酢酸ブチルの混合溶液を、3時間かけて滴下した。滴下後さらに3時間攪拌し反応を続けた。

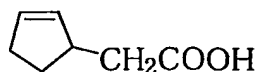
反応終了後、重合溶液を取り出しエバポレータにより濃縮した後、ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体3.3gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、(パーフルオロオクチル)エチレン/ $\text{tert}$ -ブチル-メタクリレートが40/60モル%の共重合体であった。

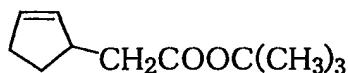
GPC分析により数平均分子量は7000であった。

合成例 7 (シクロペンテン誘導体の合成)

セプタム、還流管を付けた二口ナスフラスコに2-シクロペンテン-1-アセティックアシッド

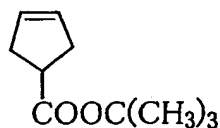


(25g, 0.198mmol) と塩化チオニル (50g) とを入れ還流が始まる温度 (80°C、バス温 110°C) まで加熱した。3時間反応させた後に過剰の塩化チオニルをアスピレーターで減圧留去した後に、蒸留することで酸塩化物を得た (bp. 44~47°C, 4mmHg)。次に還流管、滴下ロート、温度計を付けた三口フラスコにtert-ブタノール(50mL)、エーテル (50mL) を入れた。氷浴で冷やしながらn-ブチルリチウム (173mL, 0.277mol) を1時間で滴下した。滴下終了しばらく攪拌した後、氷浴で冷やしながら先の酸塩化物を1時間かけて滴下した。滴下終了後室温で24時間攪拌した。反応終了後、R225を入れ2N塩酸で数回、飽和食塩水で数回有機相を洗い、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、硫酸マグネシウムを濾過して溶媒を濃縮した。濃縮物を蒸留して目的のエステル



を32g得た (bp. 52~55°C, 1mmHg)。

同様にしてシクロペンテン誘導体



も合成した (bp. 57~60°C, 5mmHg)。

実施例 76 (シクロペンテン誘導体とテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブに合成例 7で得たシクロペンテン誘導体





4.6g、HCFC-141bの40ml、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（TCP）0.5gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン（TFE）10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.8kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

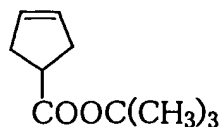
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体0.9gを得た。

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE／シクロペンテン誘導体が50／50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は1500であった。

実施例 77（シクロペンテン誘導体とテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成）

実施例 26と同様の100mLのオートクレーブに合成例 7で得たシクロペンテン誘導体



4.2g、HCFC-141bの40ml、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（TCP）0.5gを入れ、ドライアイス／メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン（TFE）10.0gを仕込み、40℃にて18時間

振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の  $10.0 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  から  $9.8 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体  $1.3 \text{ g}$  を得た。

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/シクロペンテン誘導体が  $50/50$  モル%の共重合体であった。

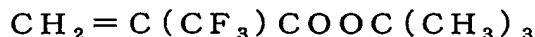
GPC分析により数平均分子量は  $2100$  であった。

#### 合成例 8 (ノルボルネン誘導体の合成)

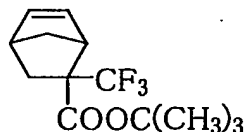
2-シクロペンテン-1-アセティックアシッドの代わりに  $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸



を用いた他は合成例 7 と同様にして  $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸-tert-ブチルエステル



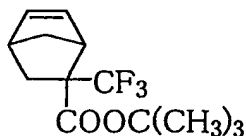
を合成した。次にこれを用いてシクロペンタジエンと Diels-Alder 反応させ目的のノルボルネン誘導体



を得た。合成は tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートの代わりに  $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸-tert-ブチルエステルを用いた他は実施例 36 と同様に行った。

#### 実施例 78 (ノルボルネン誘導体とテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

実施例 26 と同様の  $100 \text{ mL}$  のオートクレーブに合成例 8 で得たノルボルネン誘導体



6.6g、HCFC-141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.8kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

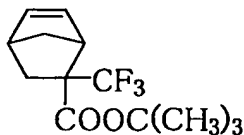
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.2gを得た。

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/ノルボルネン誘導体が50/50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4200であった。

**実施例 79**(ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

実施例 26と同様の300mLのオートクレーブに2-ノルボルネンの7.0g、合成例 8で得た含フッ素ノルボルネン誘導体



58.7g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系

内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 30.0g を仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.7kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.8kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体14.5gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/含フッ素ノルボルネンが49/19/32モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4800であった。

実施例 80 (2, 3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の500mLのオートクレーブに2, 3-ジヒドロフランの7.0g、合成例 1で得たtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート5.8g、実施例 10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.8gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 40.0g を仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の9.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから8.8kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体10.9gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2,3-ジヒドロフラン/*tert*-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートが23/33/44モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は16000であった。

実施例 81 (2,3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル-メタクリレートとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の500mLのオートクレーブに2,3-ジヒドロフランの7.0g、*tert*-ブチル-メタクリレート5.6g、実施例 10と同様のHCFC-225の40ml、ビス(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.8gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)40.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の9.0kgf/cm<sup>2</sup>Gから8.8kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

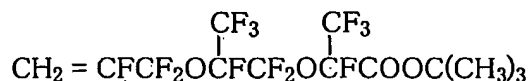
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体10.8gを得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{19}\text{F}$ -NMR分析の結果より、TFE/2,3-ジヒドロフラン/*tert*-ブチル-メタクリレートが33/35/32モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は9800であった。

実施例 82 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと含フッ素アリールエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の 300mL のオートクレーブにシクロペンテンの 13.0g、合成例 6 で得た含フッ素アリールエーテル



33.2g、HCFC-141b の 140ml、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 1.0g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 36.0g を仕込み、40℃ にて 12 時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 10.3kgf/cm<sup>2</sup>G から 9.4kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した。

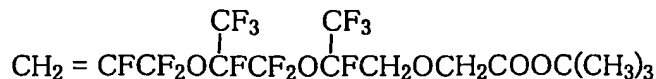
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 9.0g を得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/含フッ素アリールエーテルが 47/39/14 モル % の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 4400 であった。

**実施例 83** (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと含フッ素アリールエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26 と同様の 300mL のオートクレーブにシクロペンテンの 13.0g、合成例 2 で得た含フッ素アリールエーテル



39.1g、HCFC-141b の 140ml、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 1.0g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系

内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 36.0g を仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.1kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.7kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

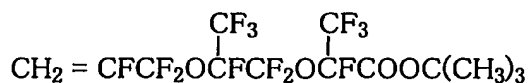
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体7.8gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/シクロペンテン/含フッ素アリールエーテルが50/33/17モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は4200であった。

実施例 84 (2, 3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンと含フッ素アリールエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26と同様の300mLのオートクレーブに2, 3-ジヒドロフランの13.4g、合成例 6で得た含フッ素アリールエーテル



33.2g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 36.0g を仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の10.3kgf/cm<sup>2</sup>Gから9.4kgf/cm<sup>2</sup>Gまで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し

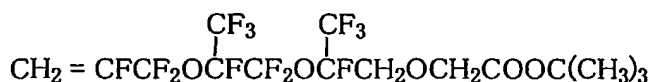
メタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 9.5g を得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMR および  $^{19}\text{F}$ -NMR 分析の結果より、TFE / 2,3-ジヒドロフラン / 含フッ素アリールエーテルが 47 / 35 / 18 モル % の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 4100 であった。

**実施例 85** (2,3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンと含フッ素アリールエーテルとの共重合体の合成)

実施例 26 と同様の 300 mL のオートクレープに 2,3-ジヒドロフランの 13.4g、合成例 2 で得た含フッ素アリールエーテル



39.1g、HCFC-141b の 140 mL、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 1.0g を入れ、ドライアイス / メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 36.0g を仕込み、40℃ にて 12 時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 10.1 kgf / cm<sup>2</sup> G から 9.7 kgf / cm<sup>2</sup> G まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 8.8g を得た。

この共重合体の組成比は、 $^1\text{H}$ -NMR および  $^{19}\text{F}$ -NMR 分析の結果より、TFE / 2,3-ジヒドロフラン / 含フッ素アリールエーテルが 49 / 32 / 19 モル % の共重合体であ



った。

GPC分析により数平均分子量は4500であった。

実施例 86～93 (157nm波長光に対する透過係数、現像液に対する溶解性、耐ドライエッチング性の測定)

#### (1) 吸光係数の測定

表4に示した各種ポリマーの3%酢酸ブチル溶液を調整し、MgF<sub>2</sub>基板上に膜厚が100～200nmになるようにスピナーで塗布した。塗布した膜を室温で6時間以上乾燥後、実施例14と同様にして真空紫外分光光度計で157nm波長光の透過率を測定した。また、同じ膜を干渉膜厚計により膜厚を測定し、透過率と膜厚から、吸光係数を算出した。表4に結果を示す。

#### (2) 現像液に対する溶解性の評価

ポリマーを溶媒に溶かし、トリフルオロ酢酸と反応させることにより、ポリマーに含まれるtブチル保護基を脱保護させた。85%以上のtブチル保護基が脱保護し、カルボン酸に変換されたことを<sup>1</sup>H-NMRで確認したのち、脱保護後ポリマーの10%酢酸ブチル溶液を調整し、Si基板上に膜厚が200nmになるようスピナーで塗布し、室温で6時間以上乾燥させた。乾燥後の膜の厚みをAFMで行った後、3%TMAH水溶液に60秒間浸した。その後、基板ごととりだし、室温で乾燥後AFMにより膜厚を測定し、残膜の有無を確認した。表4に結果を示す。

#### (3) 耐エッチング性の評価

ポリマーの10%酢酸ブチル溶液を調整し、Si基板上にスピナーで膜厚が200nmになるよう塗布した。120℃で2分間プリベークした後、干渉膜厚計で膜厚を測定した。その後、ICP(誘導結合プラズマ)エッチング装

置のチャンバー内に入れ、エッチングを行った。エッチングガス（Ar/N<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>混合ガス）の圧力は10mTorr、プラズマ条件は上部電極が13.56MHz、900W、下部電極が400kHz、100Wで行った。エッチング時間は60秒で行った。

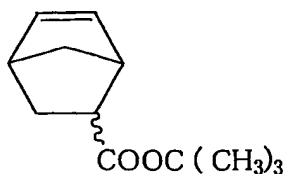
エッチング後の膜厚を干渉膜厚計で測定し、エッチングレートを算出した。参照としてArFレーザー用リソグラフィに用いられるレジスト（東京応化（株）製TArF-6a-63）を用いて同様にエッチングレートを求めて、それとのエッチングレートの比較で表した。つまり各数値は参照ポリマー（上記ArFレーザー用レジスト）のエッチングレートを1と置いて比率を示した。表4に結果を示す。表4は各種ポリマーについての157nmでの吸光係数、3%TMAH水溶液に対する溶解性、耐ドライエッチング性（対ArFレジスト）に関する。

表 4

実施例 No.	含フッ素 ポリマー	吸光係数 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	溶解性	エッチングレート (対ArFレジスト)
86	実施例59	3.7	○	1.15
87	実施例61	4.9	○	1.39
88	実施例63	2.6	○	1.21
89	実施例64	2.0	○	1.02
90	実施例65	3.9	○	1.20
91	実施例66	3.2	○	1.04
92	実施例69	2.4	○	1.16
93	実施例73	2.6	○	1.21

合成例9（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>含有ノルボルネンの共重合体の合成）

実施例26と同様の300mlオートクレーブに2-ノルボルネンの27.3g、-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>含有ノルボルネン：

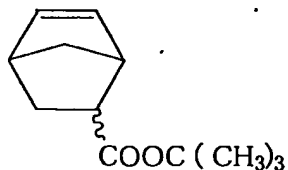


の 45.4g、HCFC-141b の 140ml、テトラフルオロエチレン 30.0g、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 1.0g を用い、実施例 44 と同様にして反応を行ない、共重合体 12.5g を得た。

共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR、元素分析により TFE / 2-ノルボルネン / -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 含有ノルボルネンが 49 / 38 / 13 モル % であった。

合成例 10 (テトラフルオロエチレンと -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基含有ノルボルネンの共重合体の合成)

実施例 36 でえた含フッ素ノルボルネンに代えて、-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基含有ノルボルネン：



の 13.9g を用いた以外は実施例 43 と同様にして反応させ、含フッ素重合体を単離し、白色粉末 6.9g を得た。

この共重合体の組成比は <sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMR、元素分析により TFE / -COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 含有ノルボルネンが 51 / 49 モル % であった。

実施例 94 ~ 101、比較例 1、2

(157nm 波長光に対する透過係数、現像液に対する溶解性、耐ドライエッチ耐性の測定)

表 5 に示した各種ノルボルネン含有含フッ素重合体について実施例 86 と同様にして、

(1) 吸光係数の測定、

- (2) 現像液に対する溶解性評価、  
 (3) 耐エッチング性の評価を行なった。

結果を表 5 に示す。

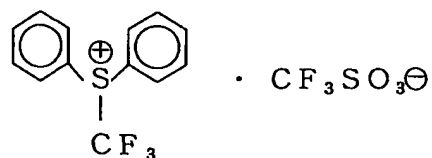
表 5

実施例 番 号	含フッ素 ポリマー	吸光係数	溶解性	エッチングレート (対ArFレジスト)
94	実施例38	3.8	○	1.28
95	実施例39	2.7	○	1.22
96	実施例40	2.7	○	0.95
97	実施例41	3.1	○	0.92
98	実施例42	2.8	○	0.85
99	実施例44	2.4	△ (一部残渣あり)	0.81
100	実施例45	1.1	○	1.08
101	実施例46	0.96	△ (一部残渣あり)	1.02
比較例1	合成例9	3.1	△ (一部残渣あり)	1.05
比較例2	合成例10	3.9	○	1.21

#### 実施例 102～117

##### (1) 塗料用組成物の調製

表 6 に示した官能基を有する含フッ素ポリマー (A) と光酸発生剤 (B) および溶剤 (C) を表 6 記載の比率で実施例 14 と同様にしてレジスト組成物を調製した。光酸発生剤 (B) としては S- (トリフルオロメチル) - ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート :



を用いた。

##### (2) コーティング

実施例14と同様にして $MgF_2$ への塗布、膜厚測定を行った。

### (3) 真空紫外領域の透明性測定

実施例14と同様にしてレジスト塗膜の透明性測定を行った。

表 6

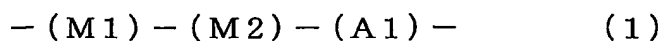
実施例 番 号	含フッ素ポリ マー (A)	光酸発生剤 (B) [(A)に対する 重量%]	溶剤 (C) (ポリマー濃度、 重量%)	膜厚 (nm)	157nmでの 分子吸光度係数
102	実施例38	5.0	酢酸ブチル (4.0)	120	4.0
103	実施例39	5.0	酢酸ブチル (4.0)	130	2.9
104	実施例40	5.0	酢酸ブチル (4.0)	110	3.0
105	実施例41	5.0	酢酸ブチル (4.0)	120	3.4
106	実施例42	5.0	酢酸ブチル (4.0)	150	3.0
107	実施例43	5.0	酢酸ブチル (4.0)	130	2.7
108	実施例45	5.0	酢酸ブチル (4.0)	110	1.2
109	実施例46	5.0	酢酸ブチル (4.0)	130	1.1
110	実施例59	5.0	酢酸ブチル (4.0)	110	3.9
111	実施例61	5.0	酢酸ブチル (4.0)	120	5.0
112	実施例63	5.0	アセトン (4.0)	100	2.8
113	実施例64	5.0	アセトン (4.0)	120	2.2
114	実施例65	5.0	アセトン (4.0)	110	4.2
115	実施例66	5.0	アセトン (4.0)	100	3.4
116	実施例69	5.0	アセトン (4.0)	120	2.5
117	実施例73	5.0	アセトン (4.0)	130	2.8

産業上の利用可能性

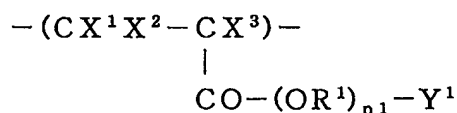
本発明によれば、真空紫外領域(157nm)のエネルギー線(放射線)に対して透明性の高い新規な酸反応性基を有する含フッ素重合体が提供でき、これを使用してフォトレジストに適した含フッ素ベースポリマー用材料、それらを用いた化学増幅型レジスト組成物が提供できる。

## 請求の範囲

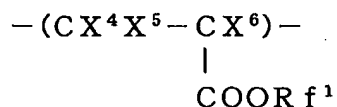
## 1. 式(1):



(式中、M1は



M2は



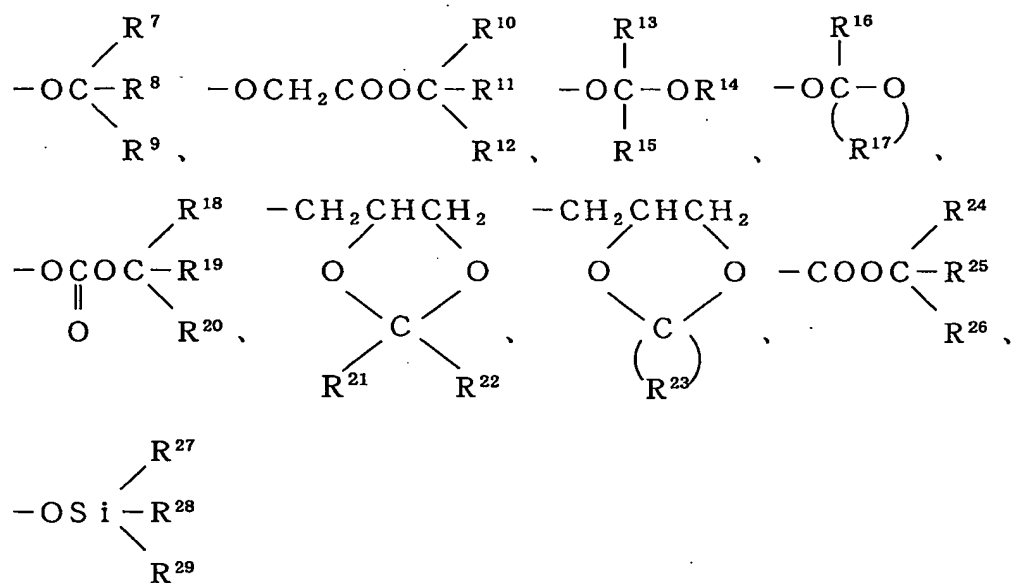
(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^3$ 、 $X^6$ は同じかまたは異なりH、Cl、 $CH_3$ 、Fまたは $CF_3$ ； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基； $R^1$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $Rf^1$ は炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ素アリール基； $n1$ は0または1)、

$A1$ は構造単位M1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、

$M1+M2=100$ モル%としたとき $M1/M2$ は1～99/1～99モル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%および構造単位A1を0～98モル%含む数平均分子量が1000～1000000の含フッ素重

合体。

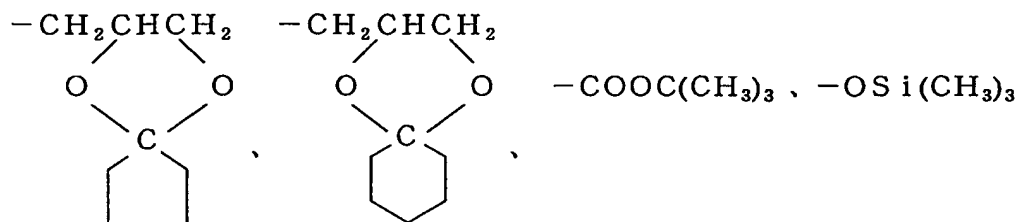
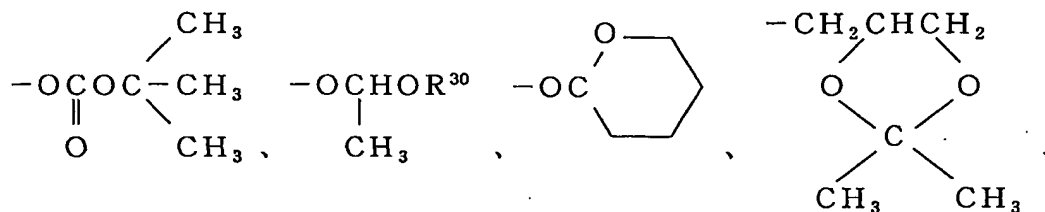
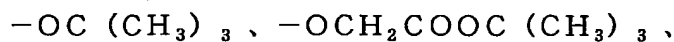
2. 請求の範囲第1項記載の式(1)において、 $X^3$ および $X^6$ がF、 $M1+M2=100$ モル%としたとき $M1/M2$ が1~100/0~99モル%比であり、構造単位M1を1~100モル%、構造単位M2を0~99モル%および構造単位A1を0~99モル%含む数平均分子量が1000~1000000の含フッ素重合体。
3.  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^4$ および $X^5$ がH、 $X^3$ および $X^6$ がFである請求の範囲第2項記載の含フッ素重合体。
4. 酸離解性または酸分解性の官能基 $Y^1$ が、



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$ はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$ は炭素数2~10の2価の炭化水素基)である請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の含フッ素重合体。



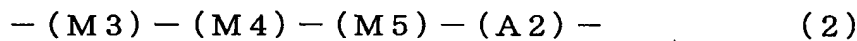
5. 酸離解性または酸分解性の官能基  $Y^1$  が、



( $R^{30}$ は炭素数1~10のアルキル基)

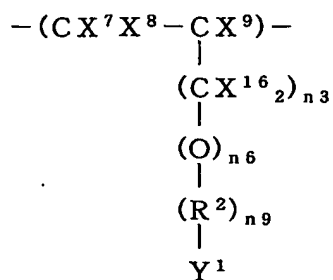
である請求の範囲第4項記載の含フッ素重合体。

6. 式(2)：

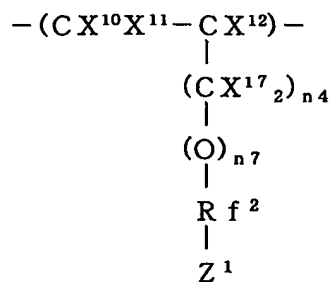


(式中、

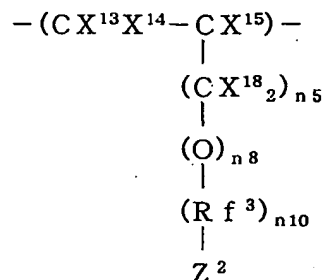
M3は



M4は



M5は



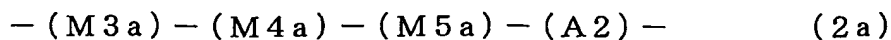
(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{15}$ はH、Fまたは $CF_3$ ； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基； $Z^1$ は酸により解離または分解反応しない官能基； $Z^2$ はH、FまたはCl； $R^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ は同じかまたは異なり炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $n3$ 、 $n4$ 、 $n5$ は同じかまたは異なり0～2の整数； $n6$ 、 $n7$ 、 $n8$ 、 $n10$ は同じかまたは異なり0または1； $n9$ は1)、

A2は構造単位M3～M5と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、

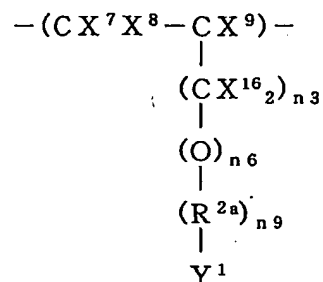
$M3 + M4 + M5 = 100$ モル%としたとき $M3/M4/M5$ は1～100/0～99/0～99モル%比であり、

構造単位M3を1～100モル%、構造単位M4を0～99モル%、構造単位M5を0～99モル%および構造単位A2を0～99モル%含む数平均分子量が1000～10000000の含フッ素重合体。

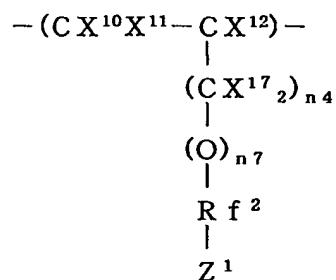
7. 式(2a)：



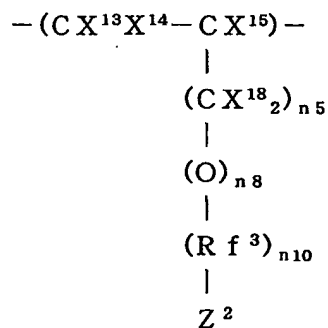
(式中、M3aは



M 4 a は



M 5 a は



(式中、 $R^{2a}$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基； $n_9$  は 0 または 1； $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 、 $n_5$ 、 $n_6$ 、 $n_7$ 、 $n_8$  および  $n_{10}$  は前記式 (2) と同じ (ただし、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Z^2$  のうち少なくとも 1 つが F であるかまたは  $X^{15}$  が F または  $CF_3$  である) 、

A2は構造単位 M3a~M5aと共重合可能な単量体に由来する構造単位) であり、

$M3a + M4a + M5a = 100$ モル%としたとき  $M3a / (M4a + M5a)$  は  $1 \sim 90 / 10 \sim 99$ モル%比であり、

構造単位 M3aを  $1 \sim 90$ モル%、構造単位 M4aを  $0 \sim 99$ モル%、構造単位 M5aを  $0 \sim 99$ モル%および構造単位 A2を  $0 \sim 99$ モル%含む数平均分子量が  $1000 \sim 1000000$ の含フッ素重合体。

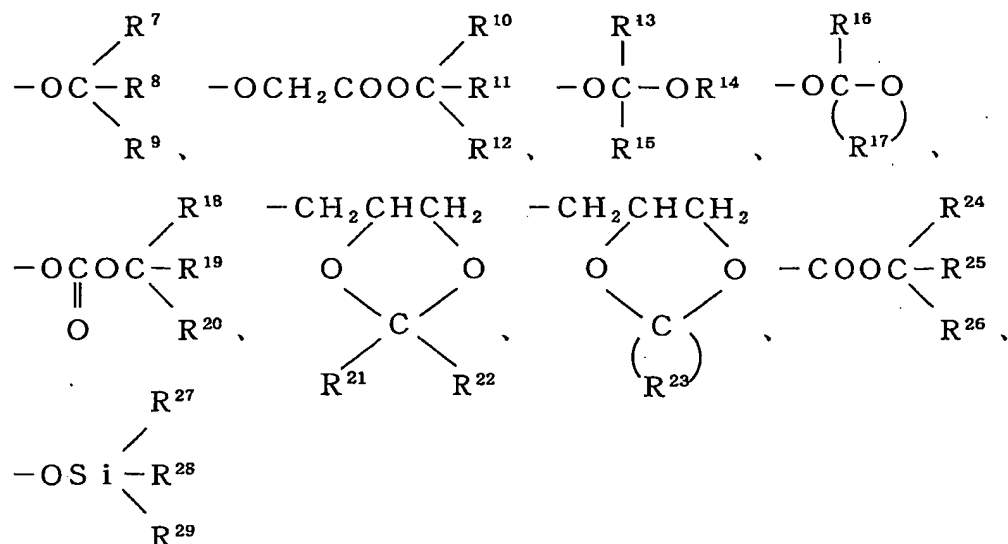
8. 式(2)において、 $X^7$ 、 $X^8$  が H； $X^9$ 、 $X^{16}$  が F； $n3$ 、 $n6$ 、 $n9$ が1である請求の範囲第6項記載の含フッ素重合体。
9. 式(2)において、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$  が H； $X^{12}$ 、 $X^{17}$  が F； $n4$ 、 $n7$ が1であり、 $M3 + M4 + M5 = 100$ モル%としたとき  $M3 / M4 / M5$ が  $1 \sim 99 / 1 \sim 99 / 0 \sim 98$ モル%比であり、構造単位 M3を  $1 \sim 99$ モル%、構造単位 M4を  $1 \sim 99$ モル%、構造単位 M5を  $0 \sim 98$ モル%、構造単位 A2を  $0 \sim 98$ モル%含む請求の範囲第8項記載の含フッ素重合体。
10. 式(2)において、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$  が F； $n3$ が0； $n6$ が1である請求の範囲第6項記載の含フッ素重合体。
11. 式(2)において、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$  が F； $n4$ が0、 $n7$ が1であり、 $M3 + M4 + M5 = 100$ モル%としたとき  $M3 / M4 / M5$ が  $1 \sim 99 / 1 \sim 99 / 0 \sim 98$ モル%比であり、構造単位 M3を  $1 \sim 99$ モル%、構造単位 M4を  $1 \sim 99$ モル%、構造単位 M5を  $0 \sim 98$ モル%、構造単位 A2を  $0 \sim 98$ モル%含む請求の範囲第10項記載の含フッ素重合体。
12. 式(2a)において、 $n5$ が0または1、 $n8$ 、 $n10$ が0、 $M3a + M4a + M5a = 100$ モル%としたとき、 $M3a / (M4a + M5a)$  が  $1 \sim 90 / 10 \sim 99$ モル%比で、かつ  $M3a / M$

4a/M5aが1~90/0~98/1~99モル%比であり、構造単位M3aを1~99モル%、構造単位M4aを0~98モル%、構造単位M5aを1~99モル%、構造単位A2を0~98モル%含む請求の範囲第7項記載の含フッ素重合体。

13. 式(2a)において、 $X^7$ 、 $X^8$ がH； $X^9$ がF； $R^{2a}$ が炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $n_3$ 、 $n_6$ 、 $n_9$ が1である請求の範囲第12項記載の含フッ素重合体。

14. 式(2a)において、 $X^7$ 、 $X^8$  が F ;  $X^9$ 、 $X^{16}$  が F ;  $R^{2a}$  が炭素数 1 ~ 20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3 ~ 20 の含フッ素アリーレン基 ;  $n_3$  が 0 ;  $n_6$ 、 $n_9$  が 1 である請求の範囲第 12 項記載の含フッ素重合体。

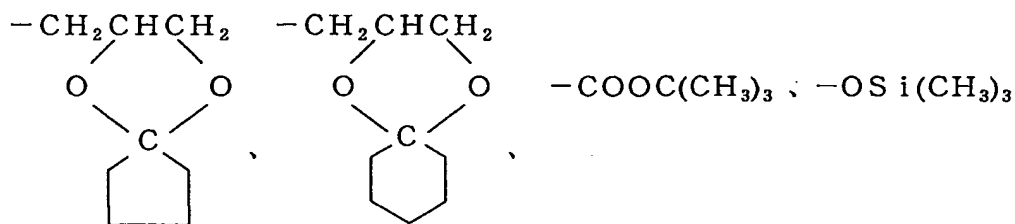
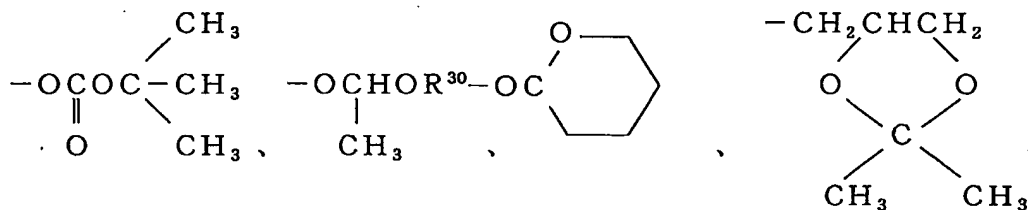
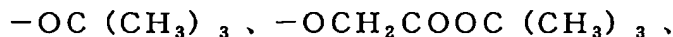
15. 酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  が、



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数 1~10 の炭化水素

基； $R^{18}$ 、 $R^{16}$  は H または炭素数 1～10 の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$  は炭素数 2～10 の 2 価の炭化水素基）である請求の範囲第 6 項～第 14 項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

16. 酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  が、

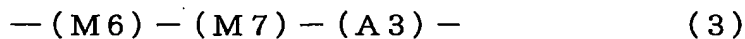


(R<sup>30</sup>は炭素数1~10のアルキル基)

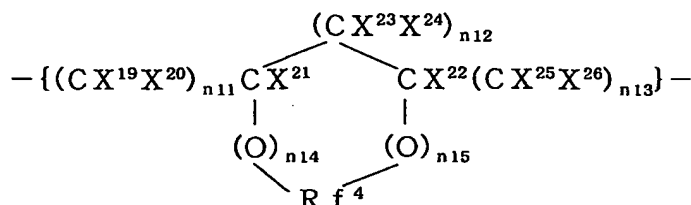
である請求の範囲第15項記載の含フッ素重合体。

17. 式(2)において、酸により解離または分解反応しない官能基 $Z^1$ が、 $\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ から選ばれる基である請求の範囲第6項～第16項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

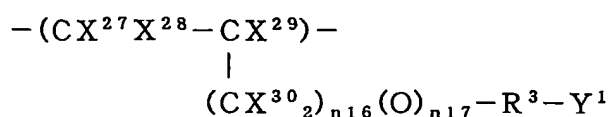
18. 式 (3) :



(式中、M6は



M7は



(式中、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ 、 $X^{25}$ 、 $X^{26}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{21}$ 、 $X^{22}$ は同じかまたは異なりH、F、Clまたは $CF_8$ ； $Rf^4$ は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $n12$ は0～3の整数； $n11$ 、 $n13$ 、 $n14$ 、 $n15$ は同じかまたは異なり0または1の整数； $X^{27}$ 、 $X^{28}$ 、 $X^{29}$ 、 $X^{30}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基； $R^3$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $n16$ は0～2の整数； $n17$ は0または1)、

A3は構造単位M6、M7と共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、

$M6+M7=100$ モル%としたとき $M6/M7$ は1～99/1～99モル%比であり、構造単位M6を1～99モル%、構造単位M7を1～99モル%および構造単位A3を0～98モル%含む数平均分子量が1000～1000000の含フッ素重合体。

19. 式(3)において、 $n11$ 、 $n12$ 、 $n13$ が0； $n14$ 、 $n15$ が1； $Rf^4$ が $(CF_2)$ または $C(CF_3)_2$ である請求の範囲第18項記載の含フッ素重合体。

20. 式(3)において、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{25}$ 、 $X^{26}$

が F ; Rf<sup>4</sup> が (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> であって、かつ n<sub>11</sub>、n<sub>13</sub>および n<sub>14</sub>がいずれも 1 ; n<sub>12</sub>および n<sub>15</sub>が 0 であるか、または式 (3)において、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup>、X<sup>21</sup>、X<sup>22</sup>、X<sup>23</sup>、X<sup>24</sup> が F ; Rf<sup>4</sup> が (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> であって、かつ n<sub>11</sub>、n<sub>12</sub>および n<sub>14</sub>がいずれも 1 ; n<sub>13</sub>および n<sub>15</sub>が 0 である請求の範囲第 18 項記載の含フッ素重合体。

21. 式 (3)において、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup>、X<sup>21</sup>、X<sup>22</sup>、X<sup>23</sup>、X<sup>24</sup> が同じかまたは異なり H または F ; Rf<sup>4</sup> が CF<sub>2</sub> であって、かつ n<sub>11</sub>、n<sub>12</sub>および n<sub>14</sub>がいずれも 1 ; n<sub>13</sub>および n<sub>15</sub>が 0 であるか、または

式 (3)において、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup> が同じかまたは異なり H または F ; X<sup>21</sup>、X<sup>22</sup>、X<sup>23</sup>、X<sup>24</sup> が F ; Rf<sup>4</sup> が CF<sub>2</sub> であって、かつ n<sub>11</sub>、n<sub>12</sub>および n<sub>15</sub>が 1 ; n<sub>13</sub>および n<sub>14</sub>が 0 であるか、または

式 (3)において、X<sup>19</sup>、X<sup>20</sup> が同じかまたは異なり H または F ; X<sup>21</sup>、X<sup>22</sup>、X<sup>25</sup>、X<sup>26</sup> が F ; Rf<sup>4</sup> が CF<sub>2</sub> であって、かつ n<sub>11</sub>、n<sub>13</sub>および n<sub>15</sub>が 1 ; n<sub>12</sub>および n<sub>14</sub>が 0 である請求の範囲第 18 項記載の含フッ素重合体。

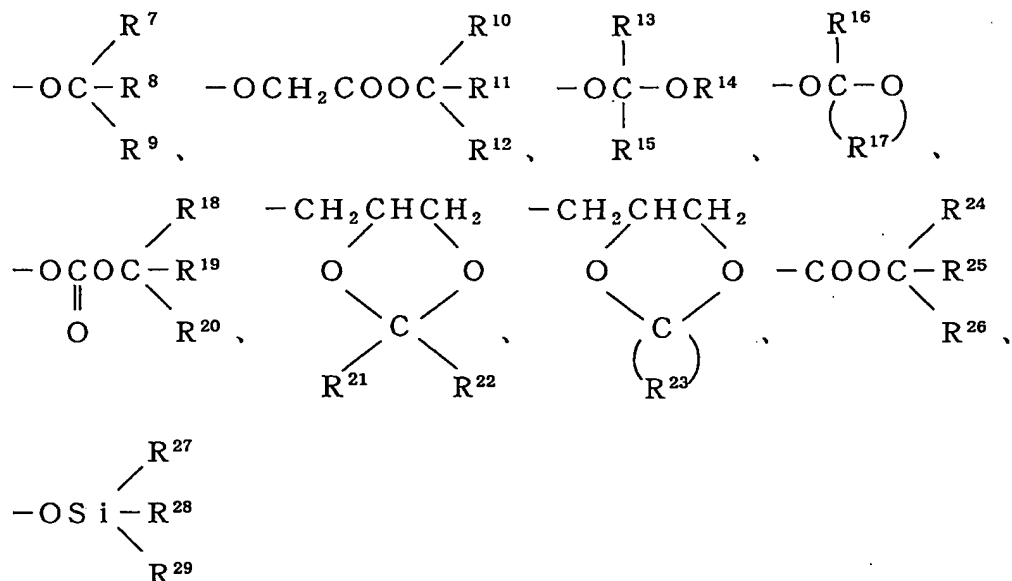
22. 式 (3)において、R<sup>3</sup> が炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基である請求の範囲第 18 項~第 21 項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

23. 式 (3)において、X<sup>27</sup>、X<sup>28</sup> が H ; X<sup>29</sup>、X<sup>30</sup> が F ; n<sub>16</sub>、n<sub>17</sub>が 1 である請求の範囲第 22 項記載の含フッ素重合体。

24. 式 (3)において、X<sup>27</sup>、X<sup>28</sup> が F ; X<sup>29</sup> が F ; n<sub>16</sub>が 0 ; n<sub>17</sub>が 1 である請求の範囲第 22 項記載の含フッ素重合体。

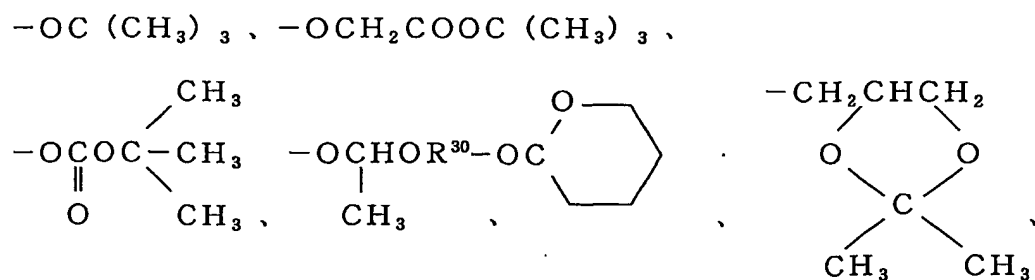


25. 式(3)において、酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  が、

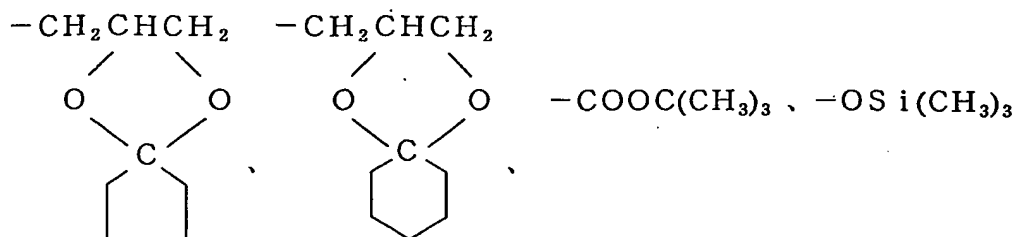


(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$  はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$  は炭素数2~10の2価の炭化水素基)である請求の範囲第18項~第24項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

26. 酸解離性または酸分解性の官能基  $Y^1$  が、



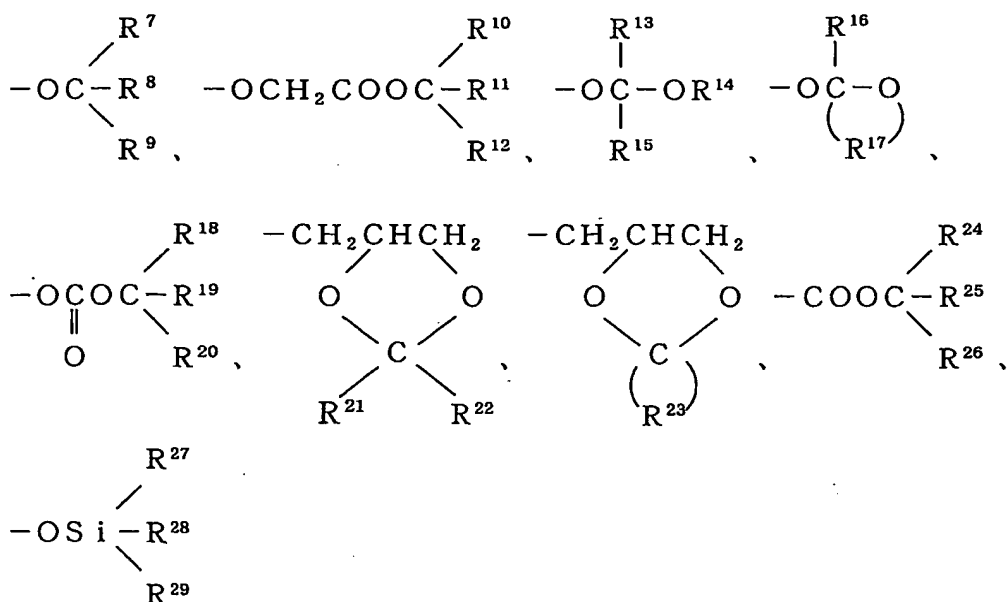
316



(R<sup>30</sup>は炭素数1～10のアルキル基)

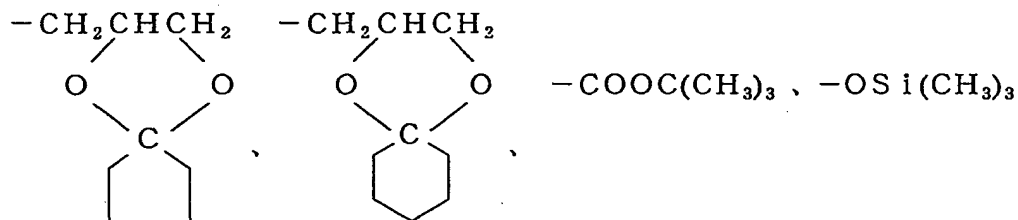
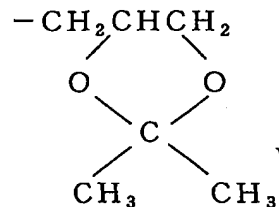
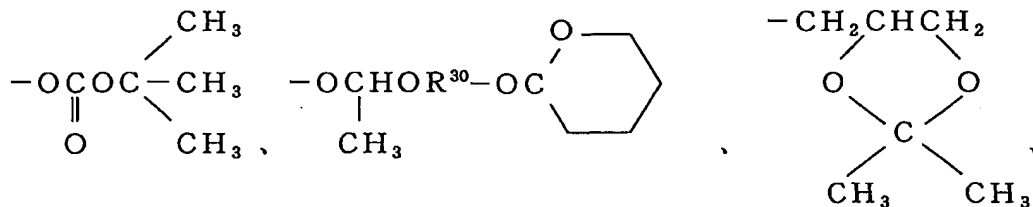
である請求の範囲第25項記載の含フッ素重合体。

27. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマーを含む材料を基材に被覆してなる被膜であって、157nm波長の分子吸光度係数が3.0 μm<sup>-1</sup>以下である含フッ素ポリマーの被膜。
28. 157nm波長の分子吸光度係数が1.5 μm<sup>-1</sup>以下である請求の範囲第27項記載の被膜。
29. 157nm波長の分子吸光度係数が1.0 μm<sup>-1</sup>以下である請求の範囲第27項記載の被膜。
30. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマーが酸解離性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマーである請求の範囲第27項～第29項のいずれかに記載の被膜。
31. 酸解離性または酸分解性の官能基が、



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$  はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$  は炭素数2~10の2価の炭化水素基) から選ばれるものである請求の範囲第30項記載の被膜。

32. 酸解離性または酸分解性の官能基が、



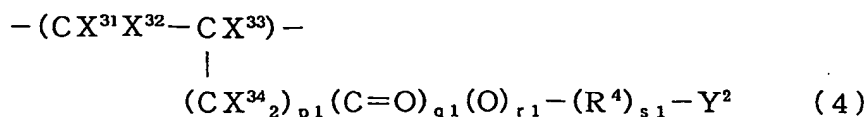
( $R^{30}$ は炭素数1~10のアルキル基)

から選ばれるものである請求の範囲第31項記載の被膜。

33. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマーが酸により縮合反応し得る官能基を有する含フッ素ポリマーである請求の範囲第27項~第29項のいずれかに記載の被膜。

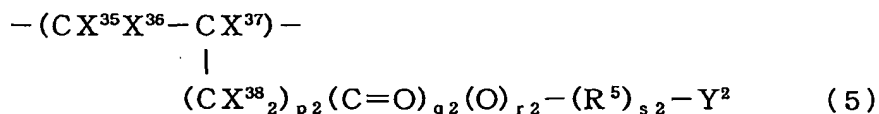
34. 酸により縮合反応し得る官能基が $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、エポキシ基から選ばれるものである請求の範囲第33項記載の被膜。

35. 式(4)：



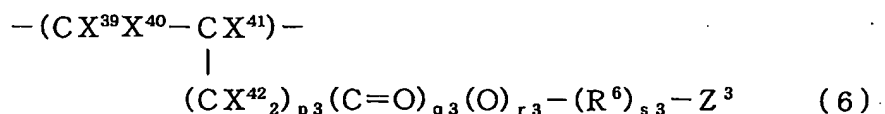
(式中、 $X^{31}$ 、 $X^{32}$ 、 $X^{34}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^{33}$  は H、 $CH_3$ 、Cl、F または  $CF_3$  ;  $Y^2$  は酸反応性の官能基 ;  $R^4$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $p1$  は 0~2 ;  $q1$  は 0 または 1 ;  $r1$  は 0 または 1 ;  $s1$  は 0 または 1 の整数 ; ただし、 $s1$  が 0 または  $R^4$  がフッ素原子を含まない場合、 $X^{31}$ 、 $X^{32}$ 、 $X^{34}$  の少なくとも 1 つがフッ素原子であるか、 $X^{33}$  がフッ素原子または  $CF_3$  である) で表される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位を有するポリマーを含んでなる、フォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

36. 式 (5) :



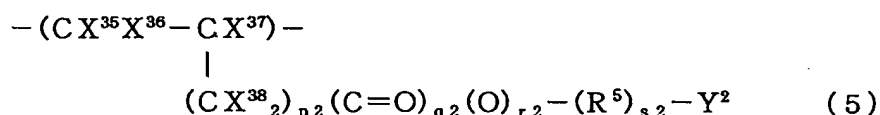
(式中、 $X^{35}$ 、 $X^{36}$ 、 $X^{38}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^{37}$  は H ;  $CH_3$ 、Cl、F または  $CF_3$  ;  $Y^2$  は酸反応性の官能基 ;  $R^5$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $p2$  は 0~2 ;  $q2$  は 0 または 1 ;  $r2$  は 0 または 1 の整数 ;  $s2$  は 0 または 1 の整数) で表されるエチレン性単量体に由来する構造単位 (a)、および

式 (6) :



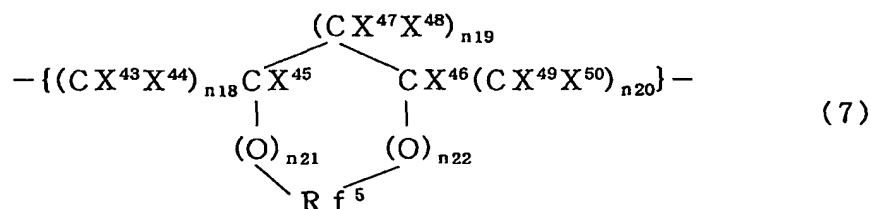
(式中、 $X^{39}$ 、 $X^{40}$ 、 $X^{42}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^{41}$  は H、 $CH_3$ 、Cl、F または  $CF_3$  ;  $Z^3$  は H、F または Cl ;  $R^6$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $p3$  は 0~2 ;  $q3$  は 0 または 1 ;  $r3$  は 0 または 1 の整数 ;  $s3$  は 0 または 1 の整数 ; ただし、 $s3$  が 0 または  $R^6$  がフッ素原子を含まない場合、 $X^{39}$ 、 $X^{40}$ 、 $X^{42}$ 、 $Z^3$  の少なくとも 1 つがフッ素原子であるかまたは  $X^{41}$  が F または  $CF_3$  である) で表される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位 (b) を有するポリマーを含んでなる、フォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

37. 式 (5) :



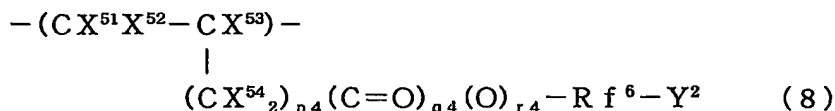
(式中、 $X^{35}$ 、 $X^{36}$ 、 $X^{38}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^{37}$  は H、 $CH_3$ 、Cl、F または  $CF_3$  ;  $Y^2$  は酸反応性の官能基 ;  $R^5$  は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $p2$  は 0~2 ;  $q2$  は 0 または 1 ;  $r2$  は 0 または 1 の整数 ;  $s2$  は 0 または 1 の整数) で表されるエチレン性単量体に由来するの構造単位 (a)、および

式 (7) :



(式中、 $\text{X}^{43}$ 、 $\text{X}^{44}$ 、 $\text{X}^{47}$ 、 $\text{X}^{48}$ 、 $\text{X}^{49}$ 、 $\text{X}^{50}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $\text{X}^{45}$ 、 $\text{X}^{46}$  は同じかまたは異なり H、F、Cl または  $\text{CF}_3$  ;  $\text{Rf}^5$  は炭素数 1~10 の含フッ素アルキレン基または炭素数 1~10 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基 ;  $n19$  は 0~3 の整数 ;  $n18$ 、 $n20$ 、 $n21$ 、 $n22$  は同じかまたは異なり 0 または 1 の整数) で表される含フッ素脂肪族環状構造単位 (c) を有するポリマーを含んでなる、フォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

38. 構造単位 (a) が式 (8) :

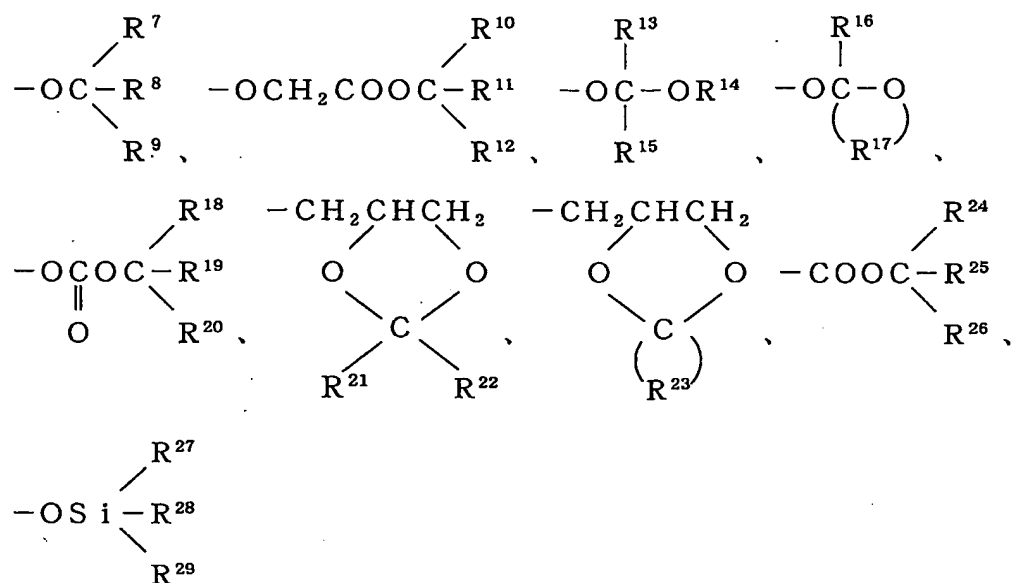


(式中、 $\text{X}^{51}$ 、 $\text{X}^{52}$ 、 $\text{X}^{54}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $\text{X}^{53}$  は H、 $\text{CH}_3$ 、Cl、F または  $\text{CF}_3$  ;  $\text{Y}^2$  は酸反応性の官能基 ;  $\text{Rf}^6$  は炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ;  $p4$  は 0~2 ;  $q4$  は 0 または 1 ;  $r4$  は 0 または 1 の整数) で表される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である請求の範囲第 36 項または第 37 項記載のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

39. 酸反応性基  $\text{Y}^2$  が、酸解離性または酸分解性の官能基

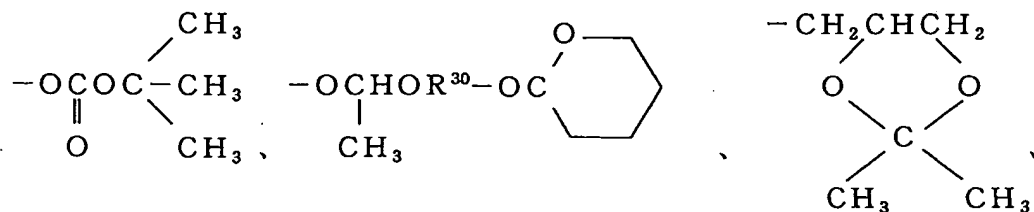
である請求の範囲第35項～第38項のいずれかに記載のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

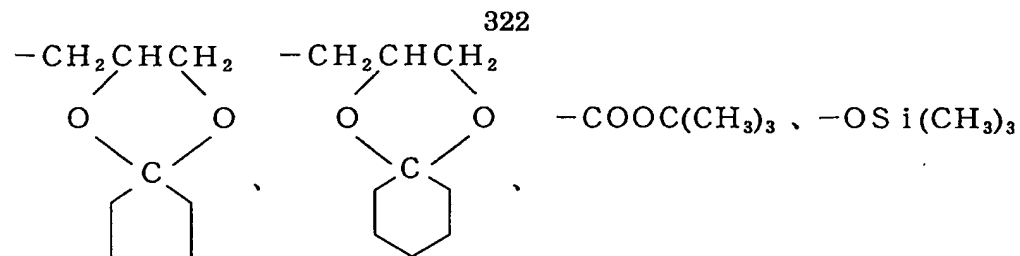
40. 酸解離性または酸分解性の官能基が、



(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$  は同じかまたは異なり炭素数1～10の炭化水素基； $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$  はHまたは炭素数1～10の炭化水素基； $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{23}$  は炭素数2～10の2価の炭化水素基) から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第39項記載のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

41. 酸解離性または酸分解性の官能基が、





(R<sup>30</sup>は炭素数1～10のアルキル基)

から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第40項記載のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

42. 酸反応性基Y<sup>2</sup>が、酸により縮合反応し得る官能基である請求の範囲第35項～第38項のいずれかに記載のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

43. 酸により縮合反応し得る官能基Y<sup>2</sup>が、-OH、-COOH、-CN、-SO<sub>3</sub>H、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第42項記載のフォトレジストに用いる含フッ素ベースポリマー用材料。

44. (A)酸反応性基を有する含フッ素ポリマー、  
(B)光酸発生剤、および  
(C)溶剤

からなる化学増幅型フォトレジスト組成物。

45. 含フッ素ポリマー(A)が酸反応性基を有するエチレン性含フッ素重合体である請求の範囲第44項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

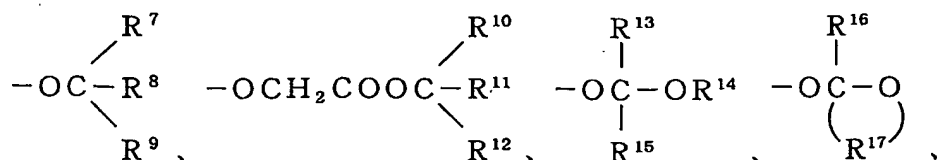
46. 含フッ素ポリマー(A)が酸反応性基を有し、主鎖に環構造を有する含フッ素重合体である請求の範囲第44項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

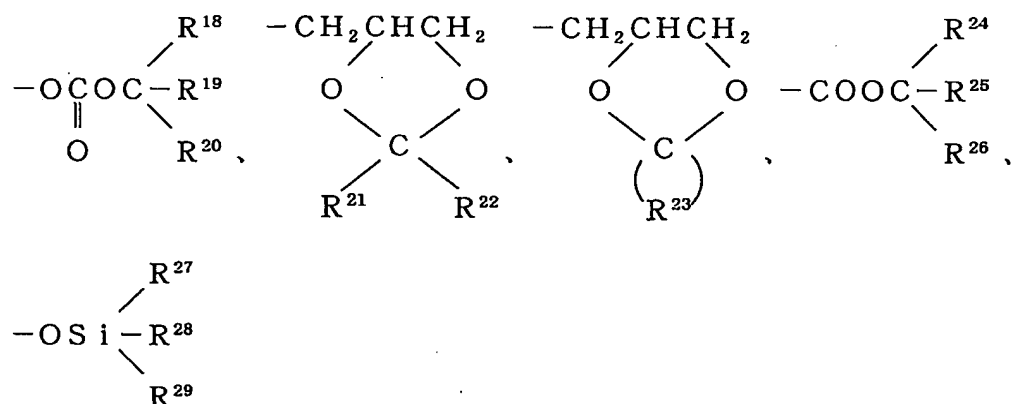
47. 含フッ素ポリマー(A)が酸反応性基を有し、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体である請求の範囲第46項記載の化学増幅型フォトレジスト組



成物。

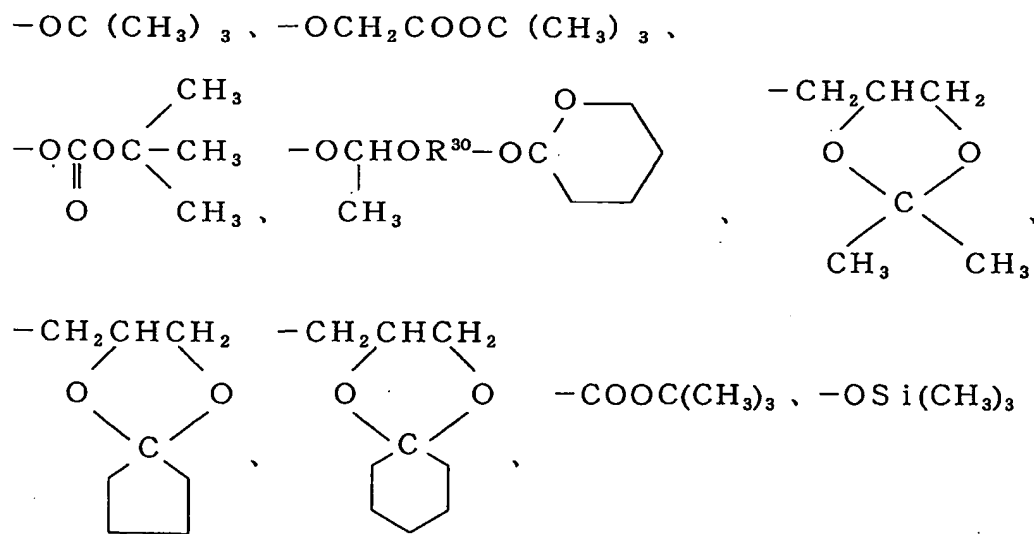
48. 含フッ素ポリマー(A)が、酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位を有する含フッ素重合体である請求の範囲第44項～第47項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
49. 含フッ素ポリマー(A)が、酸反応性基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位を有する含フッ素ポリマーである請求の範囲第48項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
50. 含フッ素ポリマー(A)が、請求の範囲第35項記載の式(4)の構造単位を有する含フッ素ポリマーである請求の範囲第44項～第47項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
51. 含フッ素ポリマー(A)が、請求の範囲第36項記載の式(5)と式(6)の構造単位を有する含フッ素ポリマーである請求の範囲第44項または第45項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
52. 含フッ素ポリマー(A)が、請求の範囲第37項記載の式(5)と式(7)の構造単位を有する含フッ素ポリマーである請求の範囲第44項、第46項または第47項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
53. 含フッ素ポリマー(A)の酸反応性基が酸解離性または酸分解性の官能基である請求の範囲第44項～第52項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
54. 酸解離性または酸分解性の官能基が、





(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$ はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{23}$ は炭素数2~10の2価の炭化水素基)から選ばれる少なくとも1種の官能基である請求の範囲第53項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

55. 酸解離性または酸分解性の官能基が、



( $\text{R}^{30}$ は炭素数1~10のアルキル基)

から選ばれる少なくとも1種の官能基である請求の範囲第54項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

56. 含フッ素ポリマー(A)の酸反応性基が酸により縮合反応し得る官能基である請求の範囲第44項～第52項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
57. 酸により縮合反応し得る官能基が、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、エポキシ基から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第56項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
58. 酸反応性官能基を有する含フッ素ポリマー(A)がアルカリ可溶性ポリマーである請求の範囲第56項または第57項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
59.  $\text{F}_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスに用いることを特徴とする請求の範囲第44項～第58項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
60.  $\text{F}_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスに用いることを特徴とする請求の範囲第53項～第55項のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物。
61.  $\text{F}_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスに用いることを特徴とする請求の範囲第56項～第58項のいずれかに記載の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物。
62. 請求の範囲第44項～第58項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物を基材に被覆してなる被膜。
63. 請求の範囲第44項～第58項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物を基材に被覆してなる $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄層被膜。
64. 請求の範囲第44項～第58項のいずれかに記載の化学

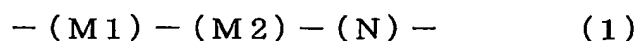
増幅型フォトレジスト組成物を基材に被覆してなる0.5~0.1  $\mu\text{m}$ の薄層被膜。

65. 157nm波長の分子吸光度係数が $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下である請求の範囲第62項~第64項のいずれかに記載の薄層被膜。

66. 157nm波長の分子吸光度係数が $1.0 \mu\text{m}^{-1}$ 以下である請求の範囲第62項~第64項のいずれかに記載の薄層被膜。

67.  $\text{F}_2$ レーザーを用いたフォトリソグラフィープロセスに用いることを特徴とする請求の範囲第62項~第66項のいずれかに記載の薄層被膜。

68. (A)酸反応性基を有する含フッ素ポリマー、  
(B)光酸発生剤、および  
(C)溶剤からなる組成物であって、  
酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、  
式(1)：



①構造単位M1が酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位、

②構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

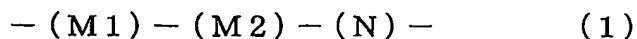
③構造単位NがM1、M2と共重合可能なエチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2=100$ モル%としたとき $M1/M2$ は $1\sim99/1\sim99$ モル%比であり、構造単位M1を $1\sim99$ モル%、構造単位M2を $1\sim99$ モル%および構造単位Nを $0\sim98$ モル%含んでなり、側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体である化学増

幅型フォトレジスト組成物。

69. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式(1)：



① 構造単位 M1 が酸反応性基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

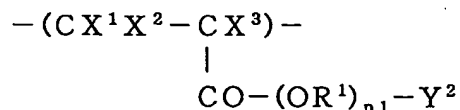
② 構造単位 M2 が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

③ 構造単位 N が M1、M2 と共重合可能なエチレン性単量体に由来する構造単位

で示される重合体であり、 $M1+M2=100$ モル%としたとき  $M1/M2$  は  $1\sim 100/0\sim 99$ モル%比であり、構造単位 M1 を  $1\sim 100$ モル%、構造単位 M2 を  $0\sim 99$ モル%および構造単位 N を  $0\sim 99$ モル%含んでなり、側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体である請求の範囲第68項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

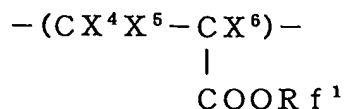
70. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位 M1 が M1-1、

M1-1 が



構造単位 M2 が M2-1、

M2-1 が

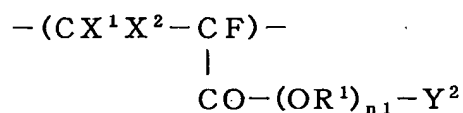


(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^4$ 、 $X^5$ は同じかまたは異なり H また

はF； $X^3$ 、 $X^6$ は同じかまたは異なりH、Cl、 $CH_3$ 、Fまたは $CF_3$ ； $Y^2$ は酸反応性基； $R^1$ は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3～20の含フッ素アリーレン基； $R^{f1}$ は炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ素アリアル基； $n1$ は0または1）である請求の範囲第68項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

71. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1-1がM1-1a、

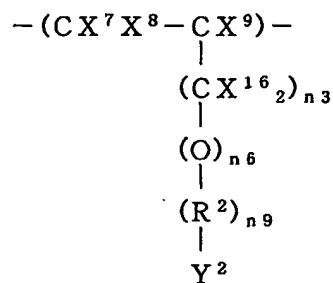
M1-1aが



（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^2$ 、 $R^1$ 、 $n1$ はM1と同じ）である請求の範囲第69項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

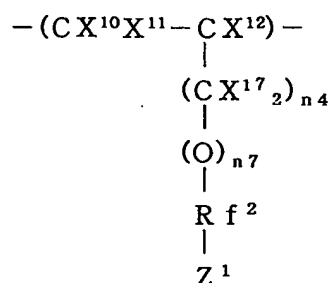
72. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1がM1-2

M1-2が

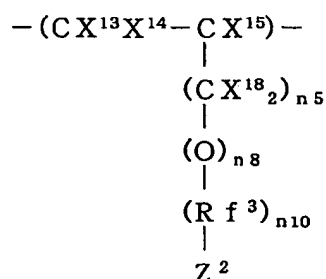


構造単位M2がM2-2、またはM2-3

M2-2が



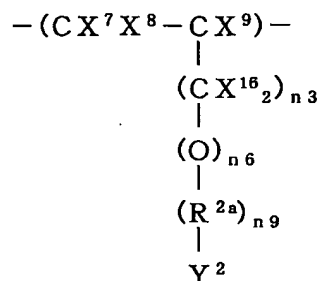
M 2-3 が



(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ は同じかまたは異なりHまたはF； $X^{15}$ はH、Fまたは $CF_3$ ； $Y^2$ は酸反応性の官能基； $Z^1$ は $Y^2$ 以外の官能基； $Z^2$ はH、FまたはCl； $R^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ は同じかまたは異なり炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 、 $n_5$ は同じかまたは異なり0~2の整数； $n_6$ 、 $n_7$ 、 $n_8$ 、 $n_{10}$ は同じかまたは異なり0または1； $n_9$ は1)である請求の範囲第69項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

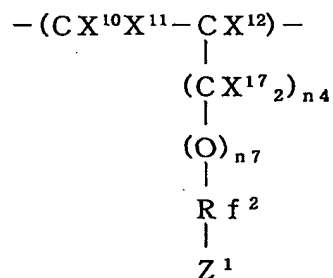
73. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1がM1-3、

M1-3が

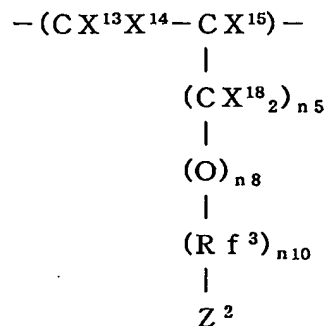


構造単位 M2が M2-2、または M2-3

M2-2 が、



M2-3 が、



(式中、 $R^{2a}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n_9$ は0または1； $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$ 、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{15}$ 、 $X^{16}$ 、 $X^{17}$ 、 $X^{18}$ 、 $Y^2$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Rf^2$ 、 $Rf^3$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 、 $n_5$ 、 $n_6$ 、 $n_7$ 、 $n_8$ および $n_{10}$ は前記式(2)と同じ(ただし、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $Z^2$ のうち少なくとも1つがFであるか $X^{15}$ がFまたは $CF_3$ である)である請求の範囲第68項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。



74. 構造単位 M1-2 において、 $X^7$ 、 $X^8$  が H ;  $X^9$ 、 $X^{16}$  が F ;  
n3、n6、n9 が 1 である請求の範囲第 72 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
75. 構造単位 M2-2 において、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$  が H ;  $X^{12}$ 、 $X^{17}$   
が F ; n4、n7 が 1 であり、単位 M1-2 + 単位 M2-2 + 単位 M2-3 = 100 モル % としたとき単位 M1-2 / 単位 M2-2 / 単位 M2-3 が 1 ~ 99 / 1 ~ 99 / 0 ~ 98 モル % 比であり、構造単位 M1-2 を 1 ~ 99 モル %、構造単位 M2-2 を 1 ~ 99 モル %、構造単位 M2-3 を 0 ~ 98 モル %、構造単位 N を 0 ~ 98 モル % 含む請求の範囲第 72 項または第 74 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
76. 構造単位 M1-2 において、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$  が F ; n3 が 0 ;  
n6 が 1 である請求の範囲第 72 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
77. 構造単位 M2-2 において、 $X^{10}$ 、 $X^{11}$ 、 $X^{12}$  が F ; n4  
が 0、n7 が 1 であり、単位 M1-2 + 単位 M2-2 + 単位 M2-3 = 100 モル % としたとき単位 M1-2 / 単位 M2-2 / 単位 M2-3 が 1 ~ 99 / 1 ~ 99 / 0 ~ 98 モル % 比であり、構造単位 M1-2 を 1 ~ 99 モル %、構造単位 M2-2 を 1 ~ 99 モル %、構造単位 M2-3 を 0 ~ 98 モル %、構造単位 N を 0 ~ 98 モル % 含む請求の範囲第 72 項または第 76 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
78. 構造単位 M2-3 において、n5 が 0 または 1、n8、n10  
が 0、単位 M1-3 + 単位 M2-2 + 単位 M2-3 = 100 モル % とし、単位 M1-3 / (単位 M2-2 + 単位 M2-3) が 1 ~ 90 / 10 ~ 99 モル % 比で、かつ単位 M1-3 / 単位 M2-2 / 単位 M2-3 が 1 ~ 90 / 0 ~ 98 / 1 ~ 99 モル % 比であり、構造単位 M1-3 を 1 ~ 99 モル %、構造単位 M2-2 を 0 ~ 9

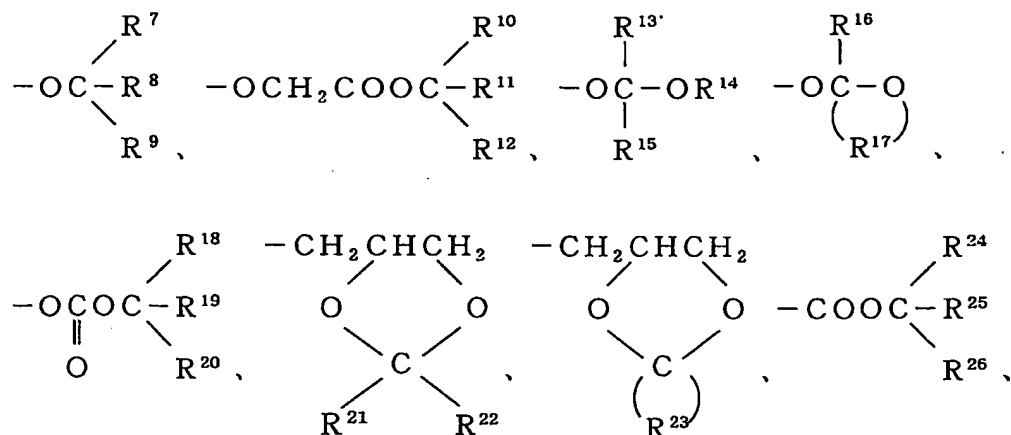
8モル%、構造単位M2-3を1~99モル%、構造単位Nを0~98モル%含む請求の範囲第73項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

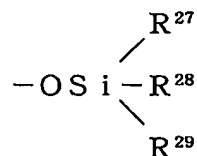
79. 構造単位M1-3において、 $X^7$ 、 $X^8$ がH； $X^9$ がF； $R^{2a}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n_3$ 、 $n_6$ 、 $n_9$ が1である請求の範囲第78項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

80. 構造単位M1-3において、 $X^7$ 、 $X^8$ がF； $X^9$ がF； $R^{2a}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n_3$ が0； $n_6$ 、 $n_9$ が1である請求の範囲第78項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

81. 酸反応性基 $Y^2$ が酸解離性または酸分解性の官能基である請求の範囲第68項~第80項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

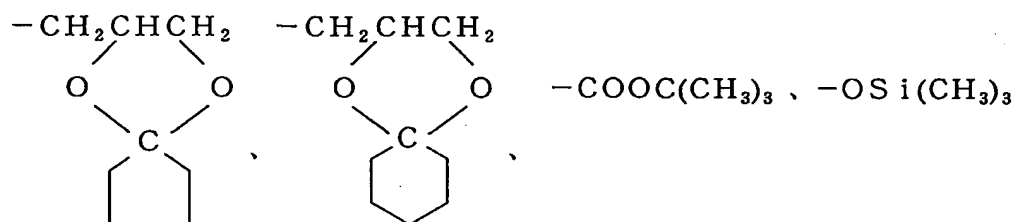
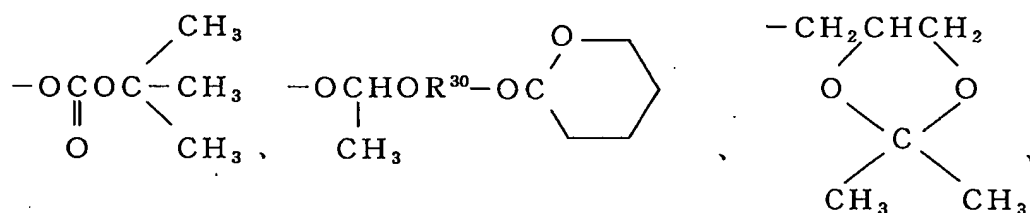
82. 酸解離性または酸分解性の官能基が





(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$ はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{23}$ は炭素数2~10の2価の炭化水素基)である請求の範囲第81項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

83. 酸解離性または酸分解性の官能基が



( $\text{R}^{30}$ は炭素数1~10のアルキル基)

である請求の範囲第82項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

84. 酸反応性基 $\text{Y}^2$ が酸により縮合反応しえる官能基である請求の範囲第68項~第80項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

85. 酸により縮合反応しえる官能基が $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、エポキシ基から選ばれるものである請求の範囲第84項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

86. 酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1の存在比率が含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対し、10モル%以上である請求の範囲第68項～第85項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

87. (A)酸反応性基を有する含フッ素ポリマー、

(B)光酸発生剤、および

(C)溶剤からなる組成物であって、

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式(1)：



①構造単位M1が酸反応性基を有するエチレン性単量体に由来する構造単位

②構造単位M2がポリマー主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する構造単位

③構造単位NがM1、M2と共重合可能な含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

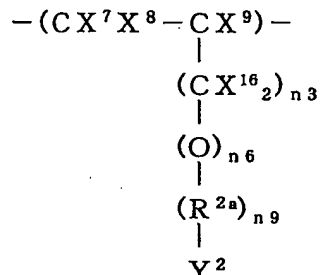
で示される重合体であり、 $M1+M2=100$ モル%としたとき $M1/M2$ は $1\sim99/1\sim99$ モル%比であり、構造単位M1を $1\sim99$ モル%、構造単位M2を $1\sim99$ モル%および構造単位Nを $0\sim98$ モル%含んでなり、主鎖及び側鎖中に複環構造の部位を含まない含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物。

88. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において、構造単位M1が酸反応性基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である請求の範囲第87項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

89. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において

構造単位 M1 が M1-1、

M1-1 が



(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$ は同じかまたは異なり H または F； $Y^2$ は酸反応性基； $R^{2a}$ は炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1～20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2～100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3～20 の含フッ素アリーレン基； $n_6$ 、 $n_9$ は 0 または 1； $n_3$ は 0～2 の整数)である請求の範囲第 87 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

90. 構造単位 M1-1 において  $n_9$  が 1 であって、 $R^{2a}$  が炭素数 1～20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2～100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3～20 の含フッ素アリーレン基から選ばれるものである請求の範囲第 89 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

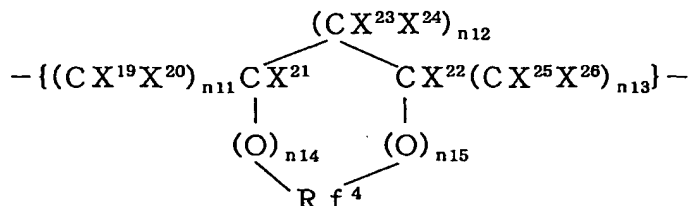
91. 構造単位 M1-1 において、 $X^7$ 、 $X^8$  が H； $X^9$ 、 $X^{16}$  が F； $n_3$ 、 $n_6$ 、 $n_9$  が 1 である請求の範囲第 89 項または第 90 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

92. 構造単位 M1-1 において、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$  が F； $n_3$  が 0； $n_6$ 、 $n_9$  が 1 である請求の範囲第 89 項または第 90 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

93. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) において

構造単位 M2 が M2-1、

M2-1 が



(式中、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ 、 $X^{25}$ 、 $X^{26}$ は同じかまたは異なり H または F； $X^{21}$ 、 $X^{22}$ は同じかまたは異なり H、F、Cl または  $\text{CF}_3$ ； $\text{Rf}^4$ は炭素数 1~10 の含フッ素アルキレン基または炭素数 2~10 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $n12$ は 0~3 の整数； $n11$ 、 $n13$ 、 $n14$ 、 $n15$ は同じかまたは異なり 0 または 1 の整数) である請求の範囲第 87 項~第 92 項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

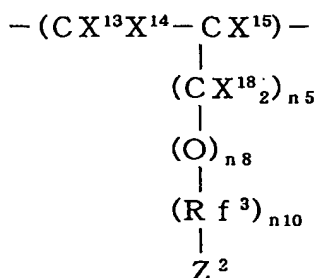
94. 構造単位 M2-1 において、 $n11$ 、 $n12$ 、 $n13$  が 0； $n14$ 、 $n15$  が 1； $\text{Rf}^4$  が  $(\text{CF}_2)$  または  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$  である請求の範囲第 93 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
95. 構造単位 M2-1 において、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{25}$ 、 $X^{26}$  が F； $\text{Rf}^4$  が  $(\text{CF}_2)_2$  であって、かつ  $n11$ 、 $n13$  および  $n14$  がいずれも 1； $n12$  および  $n15$  が 0 であるか、または構造単位 M2-1 において、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$  が F； $\text{Rf}^4$  が  $(\text{CF}_2)_2$  であって、かつ  $n11$ 、 $n12$  および  $n14$  がいずれも 1； $n13$  および  $n15$  が 0 である請求の範囲第 93 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
96. 構造単位 M2-1 において、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$  が同じかまたは異なり H または F； $\text{Rf}^4$  が  $\text{CF}_2$  であって、かつ  $n11$ 、 $n12$  および  $n14$  がいずれも 1； $n13$  および  $n15$  が 0 であるか、または

構造単位 M2-1 において、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ が同じかまたは異なり H または F； $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ が F； $Rf^4$ が  $CF_2$  であって、かつ  $n_{11}$ 、 $n_{12}$  および  $n_{15}$  が 1； $n_{13}$  および  $n_{14}$  が 0 であるか、または

構造単位 M2-1 において、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ が同じかまたは異なり H または F； $X^{21}$ 、 $X^{22}$ 、 $X^{25}$ 、 $X^{26}$ が F； $Rf^4$ が  $CF_2$  であって、かつ  $n_{11}$ 、 $n_{13}$  および  $n_{15}$  が 1； $n_{12}$  および  $n_{14}$  が 0 である請求の範囲第 93 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

97. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) において  
構造単位 N が N-1、

N-1 が



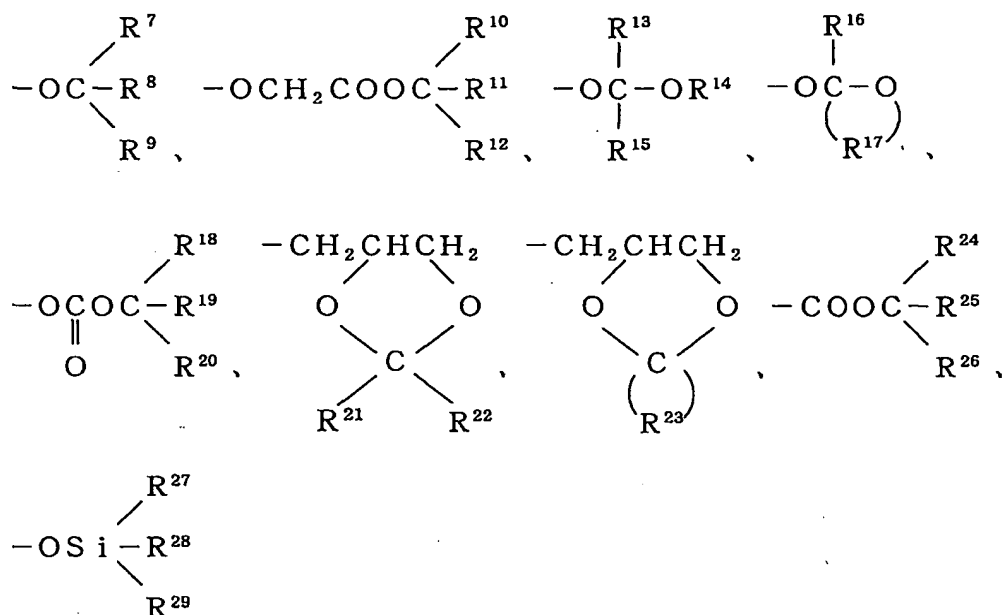
(式中、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ は同じかまたは異なり H または F； $X^{15}$ は H、F または  $CF_3$ ； $Z^2$ は H、F または Cl； $Rf^3$ は炭素数 1～20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2～100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3～20 の含フッ素アリーレン基； $n_5$ は 0～2 の整数； $n_{10}$ は 0 または 1、 $n_8$ は 0 または 1、ただし  $n_{10}$  が 0 の場合、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ 、 $Z^2$ のいずれかがフッ素原子であるかまたは  $X^{15}$ がフッ素原子または  $CF_3$ である) である請求の範囲第 87 項～第 96 項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

98. N-1 において  $n_8$ 、 $n_{10}$ が 0 である請求の範囲第 97 項

記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

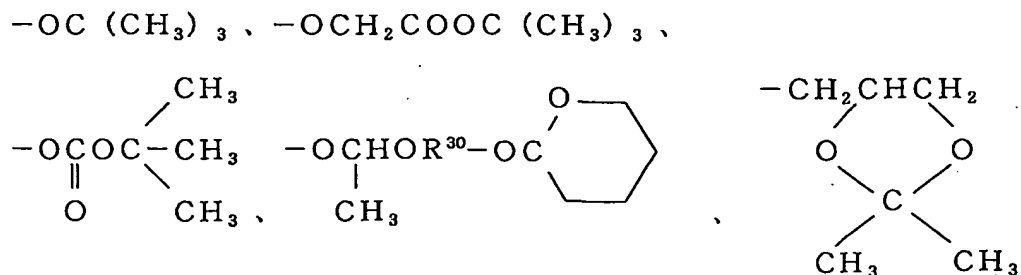
99. 酸反応性基  $Y^2$  が酸解離性または酸分解性の官能基である請求の範囲第87項～第98項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

100. 酸解離性または酸分解性の官能基が

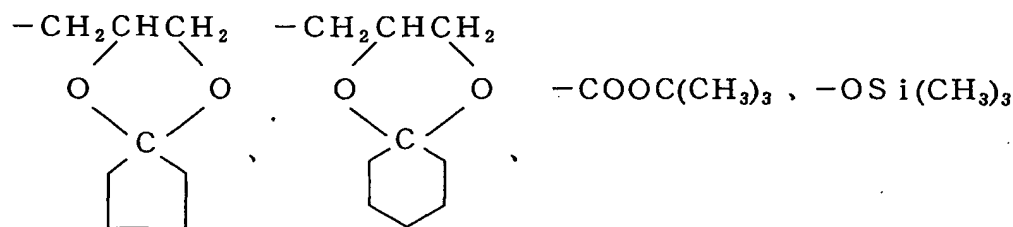


(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1～10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$ はHまたは炭素数1～10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$ は炭素数2～10の2価の炭化水素基)である請求の範囲第99項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

101. 酸解離性または酸分解性の官能基が







(R<sup>30</sup>は炭素数1～10のアルキル基)

である請求の範囲第100項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

102. 酸反応性基 Y<sup>2</sup>が酸により縮合反応しえる官能基である請求の範囲第87項～第98項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

103. 酸により縮合反応しえる官能基が  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、エポキシ基から選ばれるものである請求の範囲第102項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

104. 酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1の存在比率が含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対し、10モル%以上である請求の範囲第87項～第103項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

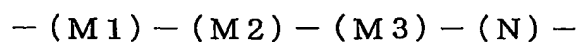
105. (A) 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー、

(B) 光酸発生剤、および

(C) 溶剤からなる組成物であって、

酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式(1)：



① 構造単位M1が酸離解性または酸分解性の官能基であって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能

基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

② 構造単位 M2 が脂環式単量体に由来する構造単位、

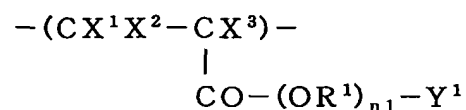
③ 構造単位 M3 は含フッ素エチレン性単量体より由来する構造単位

④ 構造単位 N は M1、M2、M3 と共重合可能なエチレン性単量体の構造単位

で示される重合体であり、 $M1 + M2 + M3 = 100$  モル % としたとき  $M1 / M2 / M3$  は  $1 \sim 98 / 1 \sim 98 / 1 \sim 98$  モル % 比であり、構造単位 M1 を  $1 \sim 98$  モル %、構造単位 M2 を  $1 \sim 98$  モル %、構造単位 M3 を  $1 \sim 98$  モル % および構造単位 N を  $0 \sim 97$  モル % 含んでなる化学増幅型フォトリジスト組成物。

106. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) において構造単位 M1 が M1-1、

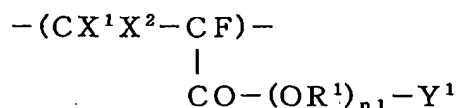
M1-1 が



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$  は同じかまたは異なり H または F； $X^3$  は H、Cl、 $\text{CH}_3$ 、F または  $\text{CF}_3$ ； $Y^1$  は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基； $R^1$  は炭素数  $1 \sim 20$  の 2 価の炭化水素基、炭素数  $1 \sim 20$  の含フッ素アルキレン基、炭素数  $2 \sim 100$  のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数  $3 \sim 20$  の含フッ素アリーレン基； $n1$  は 0 または 1、ただし  $n1$  が 0、または  $R^1$  中にフッ素原子を含まない場合は  $X^1$ 、 $X^2$  の少なくとも 1 つはフッ素原子であるか、または  $X^3$  がフッ素原子または  $\text{CF}_3$  である)

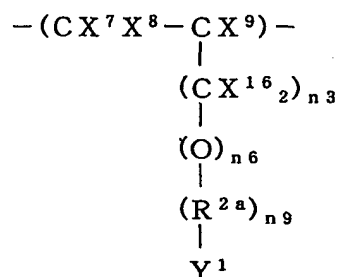
である請求の範囲第105項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

107. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1-1がM1-1a、  
M1-1aが



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、n<sub>1</sub>はM1と同じ)である請求の範囲第106項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

108. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1がM1-2、  
M1-2が

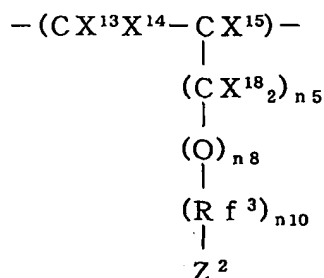


(式中、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>16</sup>は同じかまたは異なりHまたはF；Y<sup>1</sup>は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基；R<sup>2a</sup>は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基；n<sub>6</sub>、n<sub>9</sub>は0または1；n<sub>3</sub>は0~2の整数、ただしn<sub>9</sub>が0またはR<sup>2a</sup>がフッ素原子を含まない場合はX<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>16</sup>のいずれかにフッ素原子

を含む)である請求の範囲第105項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

109. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)中の構造単位M1-2において $n_9$ が1であって、 $R^{2a}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基から選ばれるものである請求の範囲第108項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
110. 構造単位M1-2において、 $X^7$ 、 $X^8$ がH； $X^9$ 、 $X^{16}$ がF； $n_3$ 、 $n_6$ 、 $n_9$ が1である請求の範囲第108項または第109項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
111. 構造単位M1-2において、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ がF； $n_3$ が0； $n_6$ 、 $n_9$ が1である請求の範囲第108項または第109項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
112. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2が主鎖に環構造を有する構造単位である請求の範囲第105項~第111項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
113. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2が複環構造を有する構造単位である請求の範囲第105項~第112項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
114. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2がノルボルネンまたはノルボルネン誘導体に由来する構造単位である請求の範囲第113項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

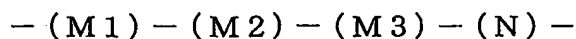
115. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) において構造単位 M3 が M3-1、M3-1 が



(式中、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ は同じかまたは異なり H または F;  $X^{15}$ は H、F または  $CF_3$ ;  $Z^2$ は H、F または Cl;  $Rf^3$ は炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基;  $n5$ は 0~2 の整数;  $n10$ は 0 または 1、ただし  $n10$ が 0 の場合、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ 、 $Z^2$ の少なくとも 1 つはフッ素原子であるか、または  $X^{15}$ がフッ素原子または  $CF_3$ である) である請求の範囲第 105 項~第 114 項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

116. 構造単位 M3-1 において  $n8$ 、 $n10$ が 0 である請求の範囲第 115 項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。
117. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) において構造単位 M1 の存在比率が含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対し、10 モル % 以上である請求の範囲第 105 項~第 116 項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

118. 式 (1) :



- ① 構造単位 M1 が酸離解性または酸分解性の官能基で

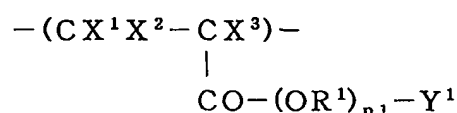
あって、酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基を有する含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、

② 構造単位 M2 が脂環式単量体に由来する構造単位、

③ 構造単位 M3 は含フッ素エチレン性単量体より由来する構造単位

④ 構造単位 N は M1、M2、M3 と共重合可能なエチレン性単量体の構造単位

で示される重合体であって、構造単位 M1 が M1-1、M1-1 が



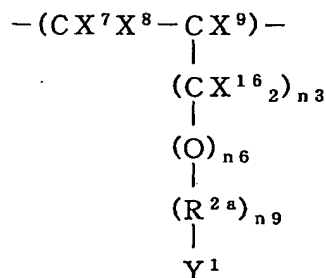
(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同じかまたは異なり H または F ; X<sup>3</sup>は H、Cl、CH<sub>3</sub>、F または CF<sub>3</sub> ; Y<sup>1</sup>は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基 ; R<sup>1</sup>は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1~20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2~100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3~20 の含フッ素アリーレン基 ; n<sub>1</sub>は 0 または 1、ただし n<sub>1</sub>が 0、または R<sup>1</sup>中にフッ素原子を含まない場合は X<sup>1</sup>または X<sup>2</sup>の少なくとも 1 つはフッ素原子であるか、または X<sup>3</sup>がフッ素原子または CF<sub>3</sub>である) で示される構造単位であり

M1+M2+M3=100モル%としたとき M1/M2/M3 は 1~98/1~98/1~98モル%比であり、構造単位 M1 を 1~98モル%、構造単位 M2 を 1~98モル%、構造単位 M3 を 1~98モル% および構造単位 N を 0~97モル%

含む数平均分子量1000~10000000の含フッ素重合体。

119. 構造単位 M1 が M1-2、

M1-2 が

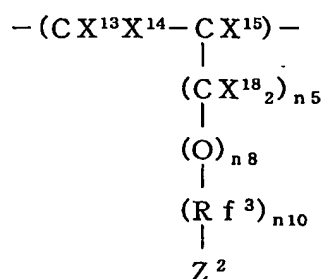


(式中、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$ は同じかまたは異なり H または F； $Y^1$ は酸解離性または酸分解性の官能基であって酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基； $R^{2a}$ は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基； $n6$ 、 $n9$ は0または1； $n3$ は0~2の整数、ただし $n9$ が0または $R^{2a}$ がフッ素原子を含まない場合は $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$ 、 $X^{16}$ のいずれかにフッ素原子を含む)である請求の範囲第118項記載の含フッ素重合体。

120. 構造単位 M1-2において $n9$ が1であって、 $R^{2a}$ が炭素数1~20の含フッ素アルキレン基、炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数3~20の含フッ素アリーレン基から選ばれるものである請求の範囲第119項記載の含フッ素重合体。

121. 構造単位 M1-2において、 $X^7$ 、 $X^8$ が H； $X^9$ 、 $X^{16}$ が F； $n3$ 、 $n6$ 、 $n9$ が1である請求の範囲第119項または第120項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

122. 構造単位 M1-2 において、 $X^7$ 、 $X^8$ 、 $X^9$  が F ;  $n_3$  が 0 ;  $n_6$ 、 $n_9$  が 1 である請求の範囲第 119 項または第 120 項記載の含フッ素重合体。
123. 構造単位 M2 が主鎖に環構造を有する構造単位である請求の範囲第 118 項～第 122 項のいずれかに記載の含フッ素重合体。
124. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) において構造単位 M2 が複環構造を有する構造単位である請求の範囲第 118 項～第 123 項記載の含フッ素重合体。
125. 酸離解性または酸分解性の官能基を有する含フッ素ポリマー (A) において構造単位 M2 がノルボルネンまたはノルボルネン誘導体に由来する構造単位である請求の範囲第 124 項記載の含フッ素重合体。
126. 構造単位 M3 が M3-1、  
M3-1 が



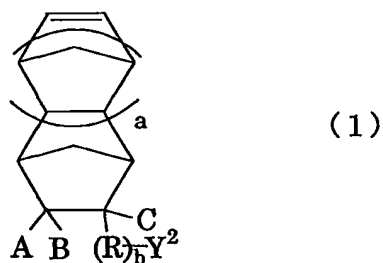
(式中、 $X^{13}$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$  は同じかまたは異なり H または F ;  $X^{15}$  は H、F または  $CF_3$  ;  $Z^2$  は H、F または Cl ;  $Rf^3$  は炭素数 1～20 の含フッ素アルキレン基、炭素数 2～10 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基または炭素数 3～20 の含フッ素アリーレン基 ;  $n_5$  は 0～2 の整数 ;  $n_{10}$  は 0 または 1、ただし  $n_{10}$  が 0 の場合、X



$1^3$ 、 $X^{14}$ 、 $X^{18}$ 、 $Z^2$ の少なくとも1つはフッ素原子であるか、または $X^{15}$ がフッ素原子または $CF_3$ である)である請求の範囲第118項～第125項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

127. 構造単位 M3-1 において  $n_8$ 、 $n_{10}$  が 0 である請求の範囲第126項記載の含フッ素重合体。

128. (A) 酸反応性の官能基を有する含フッ素ポリマー、  
(B) 光酸発生剤、および  
(C) 溶剤からなる組成物であって、  
酸反応性基を有する含フッ素ポリマー (A) が、  
式 (1) :

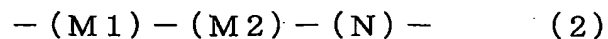


(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 $a$ は0または1～3の整数、 $b$ は0または1、 $Y^2$ は酸反応性の官能基。ただし、 $b$ が0またはRがフッ素原子を含まない場合はA～Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)

に示される酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位 M1 を含む含フッ素重合体である化学増幅型フォトレジスト組成物。

129. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

式(2)：



① 構造単位 M1 が式(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位

② 構造単位 M2 が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

③ 構造単位 N が M1、M2 と共重合可能な単量体に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体であり、 $M1+M2=100$ モル%としたとき  $M1/M2$  は  $1\sim 99/1\sim 99$ モル%比であり、構造単位 M1 を  $1\sim 99$ モル%、構造単位 M2 を  $1\sim 99$ モル% および構造単位 N を  $0\sim 98$ モル% 含んでなる請求の範囲第128項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

130. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)が、

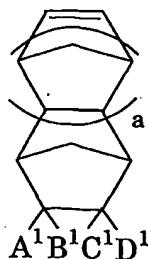
式(3)：



① 構造単位 M1 が式(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位

② 構造単位 M2 が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

③ 構造単位 M3 が式(4)：



(4)

(式中、 $A^1$ 、 $B^1$ 、 $C^1$ および $D^1$ はH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、 $m$ は0または1~3の整数)

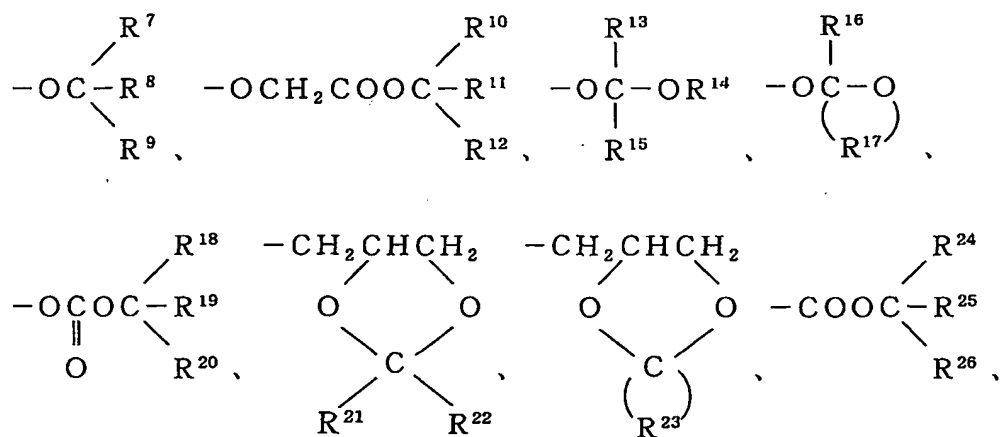
で示される脂環式単量体に由来する構造単位

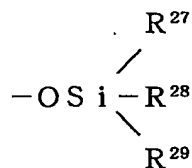
④構造単位NがM1、M2、M3と共重合可能な単量体  
に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体であり $M1+M2+M3=100$ モル%としたとき $M1+M3/M2$ は $30/70 \sim 70/30$ モル%比であり、構造単位M1を1~98モル%、構造単位M2を1~98モル%、構造単位M3を1~98モル%、および構造単位Nを0~97モル%含んでなる請求の範囲第128項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

131. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)を構成する式(1)の含フッ素脂環式単量体における酸反応性基 $Y^2$ が酸解離性または酸分解性の官能基である請求の範囲第128項~第130項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

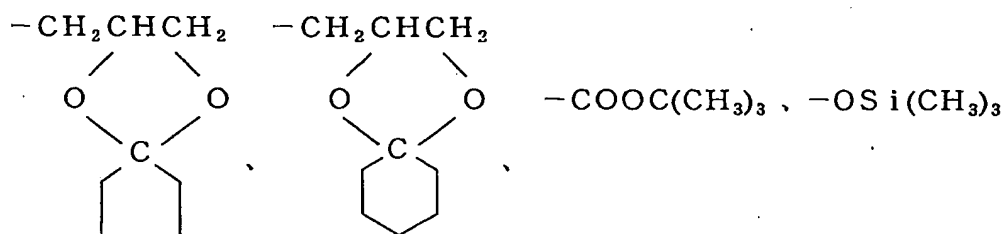
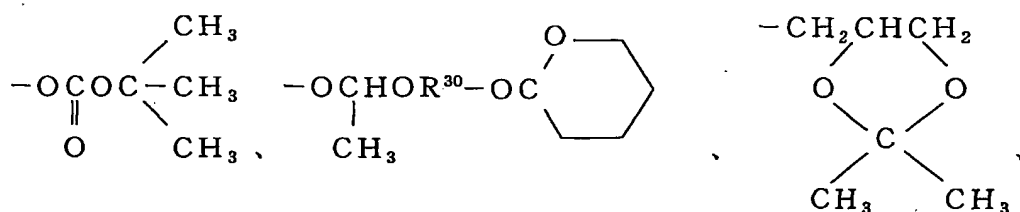
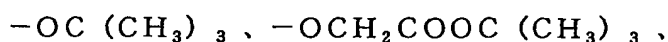
132. 酸解離性または酸分解性の官能基が





(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{R}^{26}$ 、 $\text{R}^{27}$ 、 $\text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1~10の炭化水素基； $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$ はHまたは炭素数1~10の炭化水素基； $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{23}$ は炭素数2~10の2価の炭化水素基)である請求の範囲第131項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

### 133. 酸解離性または酸分解性の官能基が



( $\text{R}^{30}$ は炭素数1~10のアルキル基)

である請求の範囲第132項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

### 134. 酸解離性または酸分解性の官能基が酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基である請求の範囲第131項~第133項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

### 135. 酸反応性基 $\text{Y}^2$ が酸により縮合反応しえる官能基であ

る請求の範囲第128項～第130項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

136. 酸により縮合反応しえる官能基が $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、エポキシ基から選ばれるものである請求の範囲第135項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

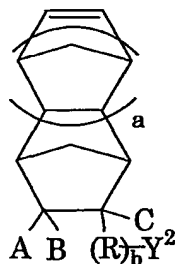
137. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)を構成する式(1)の含フッ素脂環式単量体においてA、B、Cの少なくともひとつがフッ素原子である請求の範囲第128項～第136項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

138. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2が炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第129項～第137項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

139. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2がテトラフルオロエチレンまたはクロトリフルオロエチレンから選ばれる単量体に由来する構造単位である請求の範囲第138項記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

140. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M1の存在比率が含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対し、10モル%以上である請求の範囲第128項～第139項のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

141. 式(1)：



(1)

(式中、A、BおよびCはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0または1~3の整数、bは0または1、Y<sup>2</sup>は酸反応性の官能基。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA~Cのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)

に示される酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位M1を含む数平均分子量が1000~1000000の含フッ素重合体。

142.式(2):



- ① 構造単位M1が式(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位
- ② 構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位
- ③ 構造単位NがM1、M2と共重合可能な単量体に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体であり、M1+M2=100モル%としたときM1/M2は1~99/1~99モル%比であり、構造単位M1を1~99モル%、構造単位M2を1~99モル%および構造単位Nを0~98モル%含んでなる分

子量1000~1000000の請求の範囲第141項記載の含フッ素重合体。

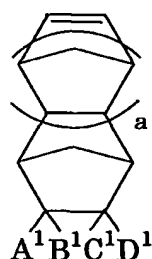
143.式(3)：



①構造単位M1が式(1)の酸反応性基を有する含フッ素脂環式単量体に由来する構造単位

②構造単位M2が含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位

③構造単位M3が式(4)：



(4)

(式中、 $A^1$ 、 $B^1$ 、 $C^1$ および $D^1$ はH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、 $m$ は0または1~3の整数)

で示される脂環式単量体に由来する構造単位

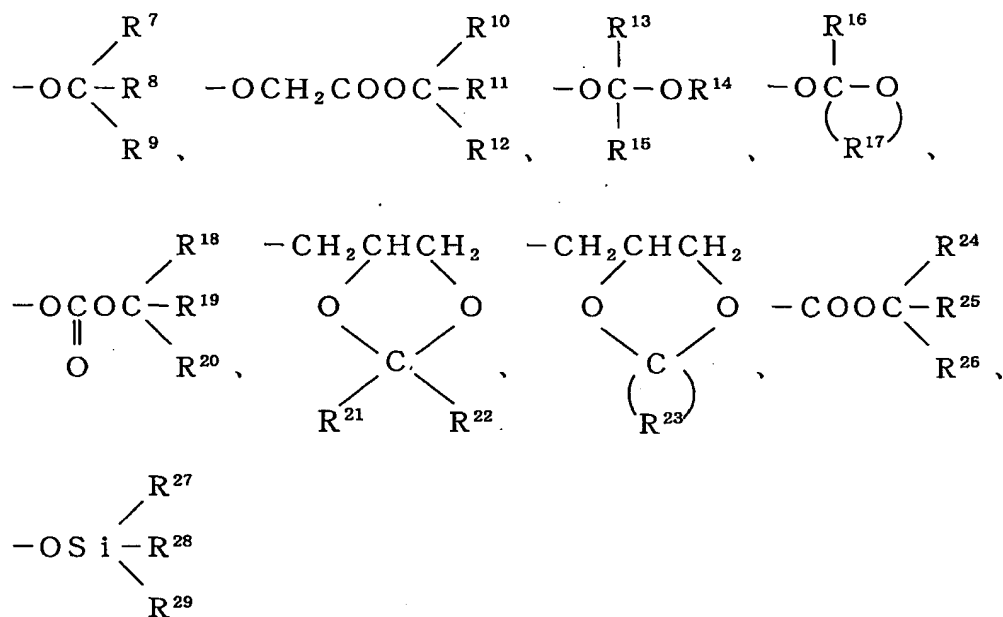
④構造単位NがM1、M2、M3と共重合可能な単量体に由来する構造単位

で示される含フッ素重合体であり $M1+M2+M3=100$ モル%としたとき $M1+M3/M2$ は $30/70 \sim 70/30$ モル%比であり、構造単位M1を1~98モル%、構造単位M2を1~98モル%、構造単位M3を1~98モル%、および構造単位Nを0~97モル%含んでなる数平均分子量1000~1000000の請求の範囲第141項記載の含フッ素重合体。

144.酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)を構成す

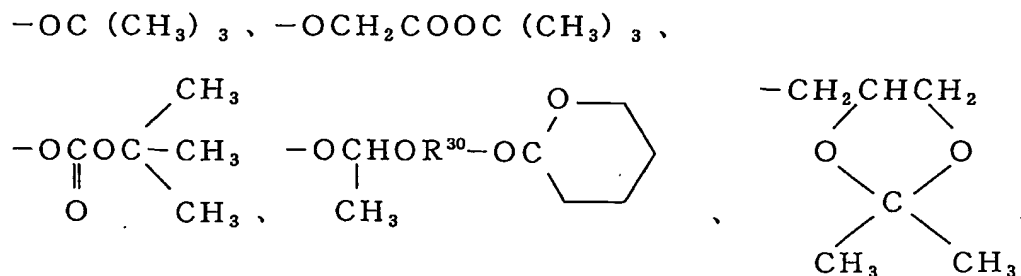
る式(1)の含フッ素脂環式単量体における酸反応性基 $Y^2$ が酸解離性または酸分解性の官能基である請求の範囲第141項～第143項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

145. 酸解離性または酸分解性の官能基が



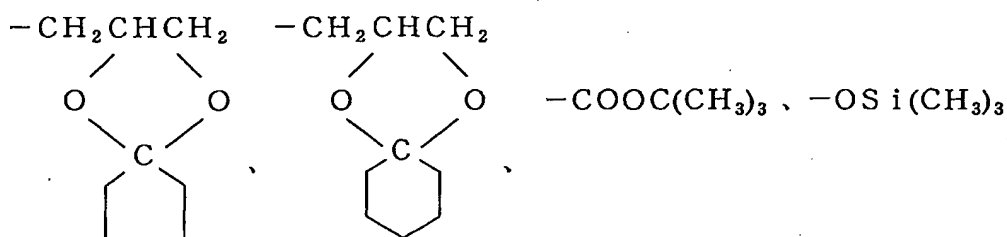
(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は同じかまたは異なり炭素数1～10の炭化水素基； $R^{13}$ 、 $R^{16}$ はHまたは炭素数1～10の炭化水素基； $R^{17}$ 、 $R^{23}$ は炭素数2～10の2価の炭化水素基)である請求の範囲第143項記載の含フッ素重合体。

146. 酸解離性または酸分解性の官能基が





355



(R<sup>30</sup>は炭素数1~10のアルキル基)

である請求の範囲第145項記載の含フッ素重合体。

147. 酸解離性または酸分解性の官能基が酸と反応してカルボキシル基に変化する官能基である請求の範囲第144項~第146項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

148. 酸反応性基Y<sup>2</sup>が酸により縮合反応しえる官能基である請求の範囲第141項~第143項記載の含フッ素重合体。

149. 酸により縮合反応しえる官能基が-OH、-COOH、-CN、-SO<sub>3</sub>H、エポキシ基から選ばれるものである請求の範囲第148項記載の含フッ素重合体。

150. 式(1)の含フッ素脂環式単量体においてA、B、Cの少なくともひとつがフッ素原子である請求の範囲第141項~第149項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

151. 構造単位M2が炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体である請求の範囲第142項~第150項のいずれかに記載の含フッ素重合体。

152. 酸反応性基を有する含フッ素ポリマー(A)において構造単位M2がテトラフルオロエチレンまたはクロトリフルオロエチレンから選ばれる単量体に由来する構造単位である請求の範囲第151項記載の含フッ素重合体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02897

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F20/22, C08F16/24, C08F14/18, C08F30/08, C08F32/00,  
G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F20/22-20/40, C08F16/24-16/30, C08F14/18-14/28, C08F30/08,  
C08F32/00, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2001-154362, A (Central Glass Co., Ltd.), 08 June, 2001 (08.06.01), Claims; Par. Nos. [0041] to [0048] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 44, 45, 48, 53-55, 59, 60, 62-64, 67-70, 81-86
EX	JP, 2001-133979, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 May, 2001 (18.05.01), Claims; Par. Nos. [0022] to [0045], [0085] (Family: none)	35, 36, 39-41, 44, 45, 48-51, 53-55, 59-64, 67-69, 71, 81-83
PX	JP, 2001-22076, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018], [0035] to [0038], [0048] to [0066] (Family: none)	2-5, 35, 36, 39-41, 44, 45, 48-51, 53-55, 62-64, 68, 69, 71, 81-83
PX	JP, 2000-321774, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Claims; Par. Nos. [0036] to [0147] & EP, 1035441, A1	44, 45, 48, 49, 53-55, 59, 60, 62-64, 67

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June, 2001 (14.06.01)

Date of mailing of the international search report

26 June, 2001 (26.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02897

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 2000-298345, A (Toray Industries, Inc.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; Par. Nos. [0006] to [0022], [0035] to [0046] (Family: none)	35,36,39-41, 44,45,48-51, 53-55,62-64
PX	WO, 00/67072, A1 (E.I. du Pont de Nemours and Company), 09 November, 2000 (09.11.00), Claims; page 11, line 7 to page 22, line 15; working examples 16 to 29 (Family: none)	35,36,39,44, 45,48-51, 53-65,67-69, 72,73,78,81, 84-86,129-131, 134-136, 138-140, 142-144, 147-149,151, 152
X	WO, 00/17712, A1 (E.I. du Pont de Nemours and Company), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims; page 5, line 1 to page 8, line 24; page 8, line 30 to page 26, line 5; working examples 15 to 18 (Family: none)	44,45,48, 53-65,67,68, 81-86
X	JP, 11-242337, A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims; Par. Nos. [0090] to [0106], [0136] to [0180] & US, 6143472, A	44-46,48,49, 53,62-64,68, 69,81
X	JP, 11-133593, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims; Par. Nos. [0007] to [0034] (Family: none)	36,42-45,51, 56-58,62-64, 68-70,84,85
X	JP, 10-111569, A (JSR Corporation), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; Par. Nos. [0006] to [0012], [0029], [0051] to [0053] & EP, 789278, A2 & KR, 97062810, A	46-49,53-55, 62-64,128, 131-134,137, 140,141, 144-147,150
X	JP, 64-43512, A (Daikin Industries, Ltd.), 15 February, 1989 (15.02.89), Claims; page 2, lower left column, line 14 to page 3, lower left column, line 12; working example 1 (Family: none)	2-5,35,36, 39-41,44,45, 48-51,54,55, 62-64,68,69, 81-83
X	JP, 55-58211, A (Chiyou LSI Gijutsu Kenkyu Kumiai), 30 April, 1980 (30.04.80), Claims (Family: none)	2-5,35,36, 39-41,44,45, 48,50,51, 53-55,62-64
PA	JP, 2000-292926, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 October, 2000 (20.10.00), Claims (Family: none)	1-152
A	JP, 11-327147, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims & US, 6159655, A & KR, 99078077, A	1-152

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02897

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 11-174677, A (NEC Corporation), 02 July, 1999 (02.07.99), Claims & US, 6106998, A & KR, 99044758, A	1-152
A	JP, 11-84663, A (Toshiba Corporation), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims & KR, 98064842, A	1-152
A	JP, 10-158337, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), Claims (Family: none)	1-152
A	JP, 3-3238, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 January, 1991 (09.01.91), Claims; page 1, upper left column, line 20 to page 3, lower right column, line 6 (Family: none)	18-26
A	JP, 55-18673, A (Chiyou LSI Gijutsu Kenkyu Kumiai), 08 February, 1980 (08.02.80), Claims (Family: none)	1-152

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. <sup>7</sup> C08F20/22, C08F16/24, C08F14/18, C08F30/08,  
C08F32/00, G03F7/039

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl. <sup>7</sup> C08F20/22-20/40, C08F16/24-16/30,  
C08F14/18-14/28, C08F30/08, C08F32/00, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P, 2001-154362, A (セントラル硝子株式会社), 8. 6月. 2001 (08. 06. 01), 特許請求の範囲, 【0041】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 44, 45, 48, 53-55, 59, 60, 62-64, 67-70, 81-86
EX	J P, 2001-133979, A (信越化学工業株式会社), 18. 5月. 2001 (18. 05. 01), 特許請求の範囲, 【0022】 - 【0045】, 【0085】 (ファミリーなし)	35, 36, 39-41, 44, 45, 48-51, 53-55, 59-64, 67-69, 71, 81- 83

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政立

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

4 J

8619

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 2001-22076, A (三菱レイヨン株式会社), 26. 1月. 2001 (26. 01. 01), 特許請求の範囲, 【0016】-【0018】、【0035】-【0038】、 【0048】-【0066】 (ファミリーなし)	2-5, 35, 36, 39 -41, 44, 45, 48 -51, 53-55, 62 -64, 68, 69, 71, 81-83
PX	JP, 2000-321774, A (松下電器産業株式会社), 24. 11月. 2000 (24. 11. 00), 特許請求の範囲, 【0036】-【0147】 & EP, 1035441, A1	44, 45, 48, 49, 53-55, 59, 60, 62-64, 67
PX	JP, 2000-298345, A (東レ株式会社), 24. 10 月. 2000 (24. 10. 00), 特許請求の範囲, 【000 6】-【0022】、【0035】-【0046】 (ファミリーな し)	35, 36, 39-41, 44, 45, 48-51, 53-55, 62-64
PX	WO, 00/67072, A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 9. 11月. 2000 (09. 11. 00), クレーム, 第11頁第7行-第22頁第15行, 実施例16-29 (ファミリーなし)	35, 36, 39, 44, 45, 48-51, 53- 65, 67-69, 72, 73, 78, 81, 84- 86, 129-131, 134-136, 138- 140, 142-144, 147-149, 151, 152
X	WO, 00/17712, A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 30. 3月. 2000 (30. 03. 00), クレーム, 第5頁第1行-第8頁第24行, 第8頁第30行-第2 6頁第5行, 実施例15-18 (ファミリーなし)	44, 45, 48, 53- 65, 67, 68, 81- 86
X	JP, 11-242337, A (和光純薬工業株式会社), 7. 9月. 1999 (07. 09. 99), 特許請求の範囲, 【0 090】-【0106】、【0136】-【0180】 & US, 6 143472, A	44-46, 48, 49, 53, 62-64, 68, 69, 81
X	JP, 11-133593, A (富士写真フイルム株式会社), 21. 5月. 1999 (21. 05. 99), 特許請求の範囲, 【0007】-【0034】 (ファミリーなし)	36, 42-45, 51, 56-58, 62-64, 68-70, 84, 85
X	JP, 10-111569, A (ジェイエスアール株式会社), 28. 4月. 1998 (28. 04. 98), 特許請求の範囲, 【0006】-【0012】、【0029】、【0051】- 【0053】 & EP, 789278, A2 & KR, 9706281 0, A	46-49, 53-55, 62-64, 128, 131-134, 137, 140, 141, 144- 147, 150

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 64-43512, A (ダイキン工業株式会社), 15. 2月. 1989 (15. 02. 89), 特許請求の範囲, 第 2頁左下欄第14行-第3頁左下欄第12行, 実施例1 (ファミリ ーなし)	2-5, 35, 36, 39 -41, 44, 45, 48 -51, 54, 55, 62 -64, 68, 69, 81 -83
X	JP, 55-58211, A (超エル・エス・アイ技術研究組 合), 30. 4月. 1980 (30. 04. 80), 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	2-5, 35, 36, 39 -41, 44, 45, 48, 50, 51, 53- 55, 62-64
PA	JP, 2000-292926, A (富士写真フィルム株式会 社), 20. 10月. 2000 (20. 10. 00), 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-152
A	JP, 11-327147, A (富士写真フィルム株式会社), 26. 11月. 1999 (26. 11. 99), 特許請求の範囲& US, 6159655, A&KR, 99078077, A	1-152
A	JP, 11-174677, A (日本電気株式会社), 2. 7月. 1999 (02. 07. 99), 特許請求の範囲&US, 6106 998, A&KR, 99044758, A	1-152
A	JP, 11-84663, A (株式会社東芝), 26. 3月. 19 99 (26. 03. 99), 特許請求の範囲&KR, 980648 42, A	1-152
A	JP, 10-158337, A (日本ゼオン株式会社), 16. 6月. 1998 (16. 06. 98), 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-152
A	JP, 3-3238, A (旭硝子株式会社), 9. 1月. 1991 (09. 01. 91), 特許請求の範囲, 第1頁左上欄第20行- 第3頁右下欄第6行 (ファミリーなし)	18-26
A	JP, 55-18673, A (超エル・エス・アイ技術研究組 合), 8. 2月. 1980 (08. 02. 80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-152